Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

155. BAND, 4. HEFT

MIT 16 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 1. MÄRZ 1957)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1957

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28–30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 155 **Inhaltsverzeichnis** Heft 4

Originalabhandlungen Seite

Datta, S. K., Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis. Part IV. Determination of Palladium and Uranium with 1-Nitroso-2-hydroxy-3-naphthoic Acid. With 2 Figures in the text 241

Krebs, H., H. Fassbender und **Fr. Jörgens,** Nachweis von elementarem Schwefel durch Reaktion mit Bleithiophenolat 250

Gottschalk, G., und **P. Dehmel,** Zur gravimetrischen Sulfatbestimmung als Benzidinsulfat 251

Pohl, H., Eine photometrische Methode zur Magnesiumbestimmung mit Eriochromschwarz T in Kathoden-Nickel 263

Mukerjee, H. G., Electro-Migration on Paper in the Separation of Ions. Part II. 267

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Darjeeling Government College, Darjeeling, India

Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis

Part IV

Determination of Palladium and Uranium with 1-Nitroso-2-hydroxy-3-naphthoic Acid

By

SACHINDRA KUMAR DATTA

With 2 Figures in the text

(Eingegangen am 22. Oktober 1956)

Organic complexes of both uranium and palladium are numerous. A number of these complexes have been used for the gravimetric, volumetric and colorimetric determinations of the metals, prevention of precipitation and extraction of metals from the aqueous solutions. Polyhydroxy phenols, phenolic acid, oximes and nitroso compounds, quinolines and thioureas etc. form coloured complexes with uranium. 1-Nitroso-2-naphthol[9] forms a yellow-orange precipitate with sexivalent uranium; hydroxy benzoic acids[11], specially, salicylic acid, produce a large number of complexes with this metal. Uranium gives two types of complexes with o-hydroxy naphthoic acid[6], both of which are ionic complexes.

For palladium, p-nitrosodiphenylamine[7] is the most suitable complexing agent. Other effective reagents for this metals are: p-nitrosodimethyl aniline[5], 1-nitroso-2-naphthol[8], dimethylglyoxime[14], salicyldioxime[4], and p-rosaniline hydrochloride[12].

In the present paper the formation of palladium(II) and uranium(VI) complexes with 1-nitroso-2-hydroxy-3-naphthoic acid have been described. This reagent has recently been used by the author for the determination of cobalt, thorium and zirconium[2]. This compound produces insoluble orange and red-brown precipitates with uranium and palladium respectively. These metals may be gravimetrically determined with this reagent and may also be separated from a number of common metals.

Experimental

Reagents and Chemicals

1-Nitroso-2-hydroxy-3-naphthoic acid has been prepared according to methods described earlier[2]. 1% solutions of this reagent in water and in alcohol (70%) were prepared.

Stock solutions of uranium(VI) and palladium(II) were prepared from their A. R. sulphate and chloride respectively. Uranium solution was standardised with tannin and palladium with dimethylglyoxime methods[13].

Stock solutions of other metals were prepared from their soluble A. R. salts and estimated by standard methods.

Uranium(IV) solution was prepared from uranyl sulphate by reducing it with Jones Reductors[10].

Sodium acetate-hydrochloric buffer solutions of various p_H values were prepared by standard methods.

Preparation of the Palladium Complex

Palladium forms a red-brown flocculent precipitate with the reagent from hot acidic solutions. Preparation of the palladium salt was carried out by two methods:

Method I. The process involving the use of 1-nitroso-2-naphthol[3] was applied here with some modification, for the determination of palladium with 1-nitroso-2-hydroxy-3-naphthoic acid. 20 ml of palladium solution were taken in a 250 ml beaker, 1 ml of 30 volume hydrogen peroxide was added to it and after this a dilute solution of caustic soda was added until the reaction was alkaline. Now 15 ml of glacial acetic acid were added and the mixture was diluted to about 75 ml with hot water and brought to the boil. To this was now added 1% reagent solution in water slowly till the precipitation was complete. The red-brown flocculent precipitate was digested upon a water bath for 15 minutes. It was allowed to stand for 1 hour and then filtered through a previously weighed glass sintered crucible, washed first with 10% acetic acid solution and then with hot water, until the filtrate was colourless and free from chloride. The precipitate was dried at 130° C to a constant weight.

Method II. 20 ml of palladous chloride solution were diluted to 50 ml with water The solution was heated to boiling, after which a one p. c. solution of the reagent in water or alcohol was added dropwise with constant stirring. The precipitate coagulated on digestion on the water-bath for 15 minutes and was allowed to stand for one hour. It was filtered, washed and dried as in method I.

Composition of the Palladium Salt

A known quantity of the dried salt obtained by methods I and II was separately ignited in a platinum crucible, first with a small flame carefully and then over a Méker burner, to the metal and was weighed after cooling. The palladium content of the salt was also determined by decomposing a weighed quantity of the palladium salt with hot conc. hydrochloric acid[1]. The solution was diluted with water and palladium was precipitated by 1% HCl-dimethylglyoxime solution. The precipitate was filtered, washed, dried and weighed as Pd $(C_4H_4N_7O_2)_2$ in the usual manner.

The results in Table 1 suggest the formula: $[C_{10}H_5O(NO)CO_2]_2Pd$ for the Pd-complex.

Table 1. *Analysis of Palladium Salt of the Reagent*

A. By Ignition Method

Temperature of drying °C	Pd complex g	Pd found on ignition g	Pd calc. from complex g
110	0.4230	0.0832	0.0841
120	0.3132	0.0615	0.0623
125	0.2011	0.0397	0.0400
130	0.2123	0.0418	0.0422

B. By Dimethylglyoxime Method

Temperature of drying °C	Pd complex of reagent g	Pd salt of dime-glyoxime g	Pd calc. in the salt of reagent g	Pd calc. in the salt of dime-glyoxime g
110	0.2138	0.1314	0.0425	0.0416
120	0.3989	0.2169	0.0793	0.0687
125	0.2148	0.1336	0.0427	0.0423
130	0.1348	0.0859	0.0268	0.0272

Optimum Conditions for the Quantitative Precipitation of Palladium

Effect of p_H. With a view to find out the optimum conditions for the gravimetric determination of palladium, precipitation of palladium was carried out by method II, after adjusting the p_H of the solution by

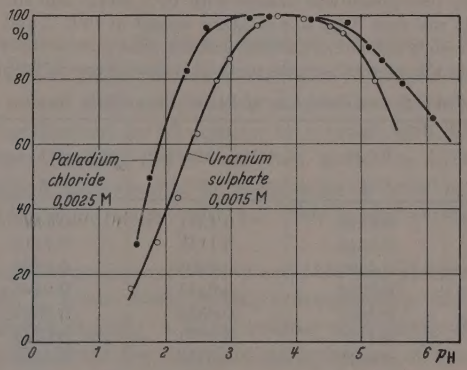


Fig. 1. Effect of p_H on the precipitation of Pd and U

adding buffer mixtures, the p_H being measured by a Photovolt Electronic p_H Meter. The precipitate was filtered, washed and dried similarly. The results of such precipitation from solutions having different p_H values are recorded in Table 2 and illustrated in Fig. 1. It is observed that a p_H range from 2.6 to 4.8 is suitable for the determination of palladium.

Table 2. *Effect of* p_H *on the Precipitation of Pd*

p_H	Pd taken g	Pd found g	p_H	Pd taken g	Pd found g
1.6	0.0224	0.0065	4.2	0.0224	0.0223
1.8	0.0224	0.0113	4.8	0.0224	0.0222
2.3	0.0224	0.0186	5.1	0.0224	0.0202
2.6	0.0224	0.0216	5.3	0.0224	0.0193
3.3	0.0224	0.0223	5.6	0.0224	0.0179
3.6	0.0224	0.0225	6.1	0.0224	0.0132

Effect of Temperature. At ordinary temperature no visible precipitate appears but on long standing a slight turbidity occurs. The precipitation is complete at the boiling temperature. Moreover a constant result is obtained when the precipitate is dried at 130° C.

Effect of Dilution. A volume upto 100 ml, containing about 15 mg of Pd was found suitable for the determination, dilution beyond this gave low results.

Procedure Recommended for the Determination of Palladium

20 ml of palladium solution containing about 22 mg of palladium were diluted to 50 ml with water and the solution neutralised to congo red with dilute NH_4OH. Then it was heated to boiling and 1% alcoholic solution of the reagent was added dropwise with constant stirring, when a reddish-brown precipitate appeared and began to float on the surface of the liquid. The mixture was digested for 15 minutes on a water bath and then allowed to stand for 1 hour. It was filtered by decantation. The precipitate was washed with 10% acetic acid and with hot water several times. It was then dried to a constant weight at 130° C and then ignited to the metal. The results entered in Table 3, indicate that upto 4 mg of the metal may be determined by this method and the method is stoichiometric within this limit.

Table 3. *Determination of Palladium with the Reagent*

a Pd taken g	b Pd salt g	c Pd calc. from salt g	d Pd found by ignition g	Error (a—d) mg
0.1344	0.6745	0.1341	0.1345	+ 0.1
0.1120	0.5613	0.1116	0.1119	— 0.1
0.0896	0.4492	0.0893	0.0894	— 0.2
0.0448	0.2233	0.0444	0.0445	— 0.3
0.0336	0.1680	0.0334	0.0337	+ 0.1
0.0224	0.1112	0.0221	0.0221	— 0.3
0.0158	0.0775	0.0154	0.0156	— 0.2
0.0079	0.0367	0.0073	0.0074	— 0.5
0.0039	0.0171	0.0034	0.0035	— 0.4
0.0019	—	—	—	—

Preparation of the Uranyl Complex of 1-Nitroso-2-hydroxy-3-naphthoic Acid

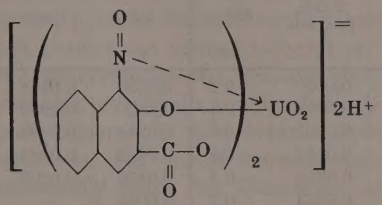
A quantity of uranium sulphate solution was diluted to 50 ml and heated to boiling. The reagent (1%) in alcoholic solution was added in excess to the hot

Table 4. *Analysis of the Uranium Complex of the Reagent*

Temperature of drying °C	U salt of the reagent g	U calc. from salt g	U found by ignition g
105	0.2130	0.0722	0.0712
110	0.2215	0.0751	0.0743
115	0.3102	0.1052	0.1048
120	0.3011	0.1021	0.1024
125	0.1250	0.0424	0.0422

solution with stirring. The orange precipitate formed, was transferred to a glass sintered crucible, washed with hot water, then with hot alcohol and dried at 120° C to a constant weight. An aliquot quantity of the dried salt was taken in a platinum crucible, ignited and weighed as U_3O_8.

The results recorded in Table 4, suggest the following formula for the uranium salt, which appears to be a complex of the ionic type:



Optimum Conditions for the Precipitation of Uranium with the Reagent

p_H of the Solution. Uranium was precipitated from hot solutions, having different p_H values, adjusted by adding buffer mixtures. The orange precipitate was digested for 20 minutes on a water bath, filtered, washed with hot water, dried to 120° C and then ignited to U_3O_8. The results entered in Table 5, indicate that the metal is precipitated completely from solutions having a p_H range 3.4 to 4.5. This is also evident from Fig. 1 (p. 243).

The Effect of Temperature of Drying and Dilution. The uranyl salt when dried at 120° C gives best results corresponding to the formula: $(UO_2[C_{10}H_5(NO)OCO_2]_2)H_2$. A 50 ml volume containing about 25 mg of uranium is suitable for the complete precipitation of uranium, further dilution gives low results.

Table 5. *Effect of p_H on the Determination of Uranium*

p_H	U taken g	U found g	p_H	U taken g	U found g
1.5	0.0184	0.0048	3.4	0.0184	0.0181
1.9	0.0184	0.0055	3.7	0.0184	0.0187
2.2	0.0184	0.0080	4.1	0.0184	0.0185
2.5	0.0184	0.0118	4.5	0.0184	0.0180
2.8	0.0184	0.0147	4.7	0.0184	0.0176
3.0	0.0184	0.0160	5.2	0.0184	0.0149

Procedure Finally Adopted for the Determination of Uranium

An aliquot quantity of uranyl solution was diluted to about 30 ml and the p_H was adjusted to 4, by adding buffer mixture and the volume was made upto 50 ml. The solution was heated to boiling and 1% solution of the reagent in alcohol was added slowly with constant stirring, until the precipitation was complete. The mixture was digested on the water bath for 20 minutes, when the precipitate becames

granular and collected towards the centre of the beaker. It was then filtered, washed with hot water and then with hot alcohol and dried to 120° C to a constant weight. The results have been given in Table 6. It is seen that upto 4 mg of uranium in 50 ml volume, may be determined with accuracy.

Table 6. *Determination of Uranium with the Reagent*

U taken g	U salt g	U calc. from salt g	Error mg	U taken g	U salt g	U calc. from salt g	Error mg
0.0652	0.1918	0.0650	—0.2	0.0330	0.0968	0.0328	—0.2
0.0560	0.1664	0.0564	+0.4	0.0320	0.0949	0.0322	+0.2
0.0468	0.1372	0.0465	—0.3	0.0284	0.0892	0.0281	—0.3
0,0422	0.1251	0.0424	+0.2	0.0142	0.0422	0.0141	—0.1
0.0376	0.1097	0.0372	—0.4	0.0106	0.0298	0.0101	—0.5
0.0355	0.1041	0.0353	—0.2	0.0053	—	—	—

Study of Interference in the Determination of Palladium and Uranium

1-Nitroso-2-hydroxy-3-naphthoic acid gives quantitative precipitation with cobalt, thorium and zirconium also in the acid medium, hence these metals produce quantitative interference if present along with palladium or uranium. Metals like, mercury(I & II), lead, iron(II & III) and cerium(IV) show heavy interference. The following metals cause slight interference in the determination of palladium and uranium: aluminium, beryllium and chromium, which may be removed by double precipitation. U^{IV} shows a slight turbidity with the reagent. The metals which do not create any difficulty, by their presence, in the determination of uranium and palladium are: copper, cadmium, bismuth, calcium, barium, strontium, zinc, magnesium, nickel, manganese, titanium, vanadium and platinum. The precipitation of palladium or uranium, in presence of various metals, was carried out separately by similar methods and results have been entered in Table 7.

Table 7. *Separation of Palladium and Uranium from Diverse Ions*
Pd taken = 0.0224 g U taken = 0.0142 g

Metal added	Amount g	Pd found g	U found g	Metal added	Amount g	Pd found g	U found g
Copper . .	0.0312	0.0226	0.0140	*Beryllium	0.0317	0.0226	0.0146
Barium . .	0.0205	0.0222	0.0143	Manganese	0.0103	0.0226	0.0145
Calcium . .	0.0414	0.0220	0.0144	Magnesium	0.0271	0.0224	0.0140
Strontium .	0.0126	0.0222	0.0139	Zinc	0.0312	0.0226	0.0141
Cadmium .	0.0137	0.0225	0.0142	Nickel . .	0.0180	0.0226	0.0143
Bismuth . .	0.0233	0.0220	0.0139	Platinum .	0.0121	0.0220	0.0139
*Aluminium	0.0158	0.0227	0.0146	Vanadium.	0.0232	0.0222	0.0138

* indicates double precipitation.

Separation of Palladium and Uranium from Cobalt by Solvent Extraction

The three metals, palladium, uranium and cobalt are precipitated almost within the same p_H range with this reagent. It is not possible, therefore, to remove cobalt either from palladium or uranium by the control of p_H. The cobalt complex is soluble in acids and alkalis like, mineral acids, glacial acetic acid, ammonia, ammonium carbonate and organic solvents like, acetone, pyridine, dioxan, tertiary butyl alcohol, methyl ethyl ketone, amyl alcohol and methyl isobutyl carbinol, whereas the palladium or the uranium complex is soluble in acids and alkalis but insoluble in most of the organic solvents. It was observed from preliminary experiments that cobalt complex may be separated successfully from the complexes of palladium and uranium by extracting it with methyl isobutyl carbinol.

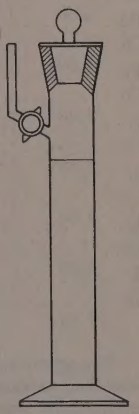


Fig. 2
Extraction cylinder

Procedure. 20 ml of mixture of palladium, uranium and cobalt salt solutions were taken in a beaker and made neutral to congo red and heated to boiling. An 1% solution of the reagent in water was added with stirring until the precipitation was complete. The mixture was then transferred quantitatively by washing to an extraction cylinder[6] (Fig. 2), followed by the addition of about 20 ml of methyl isobutyl carbinol. The mixture was shaken vigorously for 2 minutes and allowed to stratify for 5 minutes. The pressure was released by cautiously opening the side arm stop-cock and the red carbinol layer was then carefully transferred to a beaker by a long-stem dropping pipette. The process was repeated six or seven times, till the carbinol layer was colourless. The aqueous mixture was then decanted to a second beaker and filtered, washed with hot water and with hot alcohol and dried to 125—130° C to a constant weight. The cobalt-carbinol solution was evaporated in a platinum crucible on a water bath and then ignited to Co_3O_4.

The results shown in Table 8 (p. 248), indicate that separation of cobalt from palladium and uranium may be carried out with ease by this method and about 96% recovery of cobalt is possible when the ratio of the two metals in the mixture does not exceed 1 : 1

Separation of Palladium and Uranium from Thorium and Zirconium

All the four metals palladium, uranium, thorium and zirconium are precipitated with this reagent more or less within the same p_H range. Separation of thorium and zirconium from palladium and uranium has been possible due to the fact that both the palladium and uranium salts of the reagent are soluble in ammonia without decomposition. Metals are precipitated from mixtures containing thorium-uranium, thorium-palladium, zirconium-palladium and zirconium-uranium, following the procedure described already.

Table 8. *Separation of Cobalt from Palladium and Uranium*

Metals taken	Amount g	Methyl isobutyl-alcohol reqd. ml	Metals recovered g	% Recovery of Co
Pd	0.0158	60	0.0157	99.2
Co	0.0064		0.0063	
Pd	0.0158	75	0.0157	98.0
Co	0.0072		0.0070	
Pd	0.0158	95	0.0160	97.3
Co	0.0144		0.0140	
Pd	0.0158	100	0.0170	92.3
Co	0.0208		0.0191	
U	0.0142	70	0.0140	98.4
Co	0.0072		0.0070	
U	0.0142	100	0.0145	96.1
Co	0.0144		0.0138	
U	0.0142	110	0.0158	93.3
Co	0.0208		0.0194	
U	0.0142	115	0.0157	92.0
Co	0.0216		0.0197	

The precipitates were filtered and washed with hot water. The moist precipitate was then extracted with 2 N NH_4OH in an extraction crucible. The precipitate left undissolved was washed with 0.1 N NH_4OH and then with hot water. The washed and partially dried precipitate was then ignited to the oxide (thoria or zirconia). The ammonia-extract with the washings, was evaporated upon a water bath nearly to dryness, heated with a few drops of conc. hydrochloric acid near the end. The mass was extracted with a small volume of water, the solution neutralised to congo red and the metal (Pd or U) was reprecipitated with the reagent. The precipitate after filtering and washing as usual was ignited to the metal in case of palladium or to the oxide, U_3O_8, in case of uranium.

The results given in Table 9, show that about 90% palladium may be extracted from thorium or zirconium, while in case of uranium, as much as 97% of it may be recovered from those metals. An appreciable quantity of palladium or uranium is retained by the thorium or zirconium precipitate, when the ratio of the amount of the metals present in the mixture exceeds 1 : 1.

Summary

1-Nitroso-2-hydroxy-3-naphthoic acid has been used for the gravimetric determination of palladium and uranium. The metals are precipitated in the acid medium and are obtained in the weighable from. The p_H ranges for the complete precipitation of palladium and uranium with this reagent are from 2.6 to 4.8 and from 3.4 to 4.5 respectively. The metals may be separated from a large number of foreign ions, including platinum. They can be separated from cobalt extracting the latter with methyl

Table 9. *Separation of Palladium and Uranium from Thorium and Zirconium*

Metals taken	Amount g	Ammonia added 2 N ml	Metals obtnd. g	% Recovery of Pd or U
Pd	0.0074	20	0.0067	91.0
Th	0.0162		0.0167	
Pd	0.0158	45	0.0141	89.5
Th	0.0162		0.0169	
Pd	0.0177	55	0.0160	90.2
Th	0.0162		0.0176	
Pd	0.0158	50	0.0143	90.4
Zr	0.0180		0.0191	
Pd	0.0177	55	0.0158	89.1
Zr	0.0180		0.0195	
Pd	0.0196	62	0.0172	88.0
Zr	0.0180		0.0199	
U	0.0106	35	0.0103	97.4
Th	0.0162		0.0168	
U	0.0159	45	0.0154	96.8
Th	0.0162		0.0164	
U	0.0212	55	0.0202	95.1
Th	0.0162		0.0168	
U	0.0159	50	0.0153	96.5
Zr	0.0180		0.0188	
U	0.0212	60	0.0201	94.8
Zr	0.0180		0.0189	
U	0.0238	65	0.0224	94.2
Zr	0.0180		0.0190	

isobutyl carbinol. Thorium and zirconium may also be removed from these metals, by extracting palladium and uranium complexes with dilute ammonia. But it has not been possible to separate palladium from uranium or vice versa, with the help of this reagent.

Acknowledgment. The author is thankful to Dr. B. N. Bose, Principal of the College and Dr. S. K. Sinha, Head of the Department of Chemistry, for their kind encouragement and helpful suggestions.

References

[1] Datta, S. K.: J. Indian. chem. Soc. **32**, 785 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **153**, 225 (1956). — [2] Datta, S. K.: J. Indian. chem. Soc. (1955) (in press.). — [3] Feigl, F.: Z. analyt. Chem. **64**, 41 (1924). — [4] Holzer, H.: Z. analyt. Chem. **95**, 392 (1933). — [5] Overholser, L. G., and J. H. Yoe: J. Amer. chem. Soc., **63**, 3224 (1941). — [6] Rodden, C. J.: Analytical Chemistry of the Manhatten Project. Mc. Graw Hill Book Co. Inc., N. Y. (1950). — [7] Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, Interscience Publishers Inc. N. Y. (1944). — [8] Schmidt, W.: Z anorg. allg. Chem., **80**, 335 (1913); cf. Z. analyt. Chem. **58**, 181 (1919). — [9] Tanni, K.

and H. Hosimiya: J. chem. Soc. Japan **61**, 269 (1940). — [10] Vogel, A. I.: A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, Longmans Green and Co. N. Y. (1953). — [11] Weinland, R., and K. Hager: Z. anorg. allg. Chem. **160**, 193 (1927). — [12] West, Ph. W., and E. S. Amis: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 400 (1946); cf. Z. analyt. Chem. **132**, 65 (1951). — [13] Wunder, M., and V. Thüringer: Z. analyt. Chem., **52**, 101 (1913). — [14] Wunder, M., and V. Thüringer: Z. analyt. Chem., **52**, 660 (1913).

Sachindra Kumar Datta,
Chemical Laboratory, Darjeeling Government College, Darjeeling, India

---

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Nachweis von elementarem Schwefel durch Reaktion mit Bleithiophenolat

Von
H. Krebs, H. Fassbender und Fr. Jörgens

(Eingegangen am 5. November 1956)

Anläßlich unserer Untersuchungen über Schwermetallpolysulfide[1] fanden wir, daß elementarer Schwefel in organischen Medien, die basische Amine enthalten, mit Bleithiophenolat leicht reagiert unter Bildung eines roten Bleithiophenolatpolysulfids, welches schon bei Zimmertemperatur unter der Mutterlauge in schwarzes Bleisulfid übergeht gemäß den Reaktionsgleichungen:

$$Pb(-SC_6H_5)_2 + S_x = PbS_x(-SC_6H_5)_y + \frac{2-y}{2}\, C_6H_5S-SC_6H_5$$

$$\text{mit } x = 1{,}5-2{,}1,\ y = 0{,}5-0{,}1;$$

$$PbS_x(-SC_6H_5)_y \rightarrow PbS + S_{x-1} + \frac{y}{2}\, C_6H_5S-SC_6H_5.$$

Diese Reaktion kann als einfacher und empfindlicher Nachweis für elementaren Schwefel dienen.

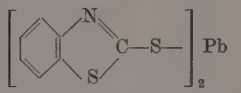
Bei unseren Versuchen lösten wir 40 mg Bleithiophenolat, welches durch Umfällen aus Pyridin mit Benzol gereinigt worden war, in 5 ml Pyridin und gaben 5 ml einer benzolischen Schwefellösung hinzu. Mit 500 μg Schwefel bildete sich unter diesen Bedingungen nach 2—3 min eine schwarze Trübung und nach einiger Zeit entstand ein Niederschlag von Bleisulfid. Mit 50 μg Schwefel trat die Trübung nach 1 Std ein und die Niederschlagsbildung innerhalb eines Tages. Bei geringerer Schwefelkonzentration, wenigstens bis 5 μg, manchmal bis 1 μg wurde nach einem Tage entweder eine schwarze Trübung oder die Bildung einer kleinen Menge eines je nach Schwefelgehalt braun bis schwarz gefärbten Niederschlags beobachtet. Bei der Blindprobe war dieser Niederschlag gelb gefärbt und bestand offensichtlich aus Bleithiophenolat. Durch den Benzolzusatz wird dies zu einem geringen Teil langsam ausgefällt.

Erhöht man die Temperatur, so wird die Reaktion etwas empfindlicher, die Niederschläge sind dunkler. Bei 70° C trat bei Schwefelgehalten von 50 μg die Trübung schon nach 5 min ein, die Niederschlagsbildung nach etwa 2 Std.

Die gleiche Reaktion wird von organischen Polysulfiden der allgemeinen Form R_2S_x mit x größer als 2 gegeben. Diphenyldisulfid reagierte bei Zimmertemperatur unter den angegebenen Bedingungen nicht mit Bleithiophenolat.

Der Schwefel darf für diese Reaktionen nicht in Schwefelkohlenstoff gelöst werden, da Bleithiophenolat in handelsüblich reinem Pyridin gelöst mit Schwefelkohlenstoff langsam unter Schwarzfärbung reagiert.

Bleimercaptobenzthiazol



reagiert in Pyridin gelöst selbst beim Kochen nicht mit elementarem Schwefel. Versetzt man aber die Lösung mit der dreifachen Menge Triäthylamin, so tritt schon bei Zimmertemperatur langsame Bildung von Bleisulfid ein. Polysulfid-Ionen reagieren hingegen sehr schnell mit einer Lösung von Bleimercaptobenzthiazol in Pyridin. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, zwischen Polysulfid-Ionen und elementarem Schwefel zu unterscheiden.

Literatur

[1] Krebs, H., H. Fassbender und F. Jörgens: Veröffentlichung erfolgt demnächst; vgl. auch Krebs, H.: JUPAC-Kolloquium, Münster 1954, S. 107. Verlag Chemie, Weinheim, Bstr.

Prof. Dr. Heinz Krebs, Chemisches Institut der Universität, Bonn, Meckenheimer Allee 168

Aus der Osram-Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Berlin

Zur gravimetrischen Sulfatbestimmung als Benzidinsulfat

Von

G. Gottschalk und P. Dehmel

(Eingegangen am 7. November 1956)

1. Allgemeines

Die von Vaubel[10] erstmalig vorgeschlagene Verwendung von Benzidin (BZ) bzw. Benzidinhydrochlorid zur Fällung von SO_4, wurde von Müller[8] und Raschig[9] u. a. eingehend untersucht. Das von Raschig entwickelte Verfahren der Benzidinsulfatfällung bei anschließender Titration des aufgelösten Niederschlages mit Lauge gegen Phenolphthalein als Indicator ist verschiedentlich modifiziert worden (Literatur hierzu siehe[1]). Haase[5] hat die Raschig-Methode eingehend geprüft und zahlreiche Fehlerquellen aufgedeckt, die den Anwendungsbereich beträchtlich einschränken.

Prinzipielle Vorteile gegenüber $BaSO_4$ sind bei $BZ \cdot H_2SO_4$ die wesentlich geringere Dichte, so daß besonders bei der Fällung kleinerer Mengen die Behandlung des großvolumigen kristallinen Niederschlages beträchtlich erleichtert wird. Auch der etwas vorteilhaftere Umrechnungsfaktor verdient Beachtung. Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über die Eigenschaften von $BaSO_4$ und $BZ \cdot H_2SO_4$.

Tabelle 1. *$BaSO_4$ und $BZ \cdot H_2SO_4$*

Eigenschaften	$BaSO_4$	$BZ \cdot H_2SO_4$
Löslichkeit in mg/100 ml H_2O (18°C) . .	0,23	~ 2—3*
Dichte in $g \cdot cm^{-3}$	4,5	1,4
Umrechnungsfaktor auf S	0,1373	0,1136

* Bereits bei etwa 10fachem Überschuß an $BZ \cdot (HCl)_2$.

Diese Vorteile können jedoch nur dann ausgenutzt werden, wenn eine Verminderung der beträchtlichen Löslichkeit des $BZ \cdot H_2SO_4$ gelingt.

Sowohl BZ als auch $BZ \cdot (HCl)_2$ sind in Alkohol und Aceton weitaus löslicher als $BZ \cdot H_2SO_4$, das in Gegenwart dieser Lösungsmittel eine starke Löslichkeitserniedrigung zeigt. Unter Berücksichtigung dieses Verhaltens gelingt auch die Abscheidung kleinerer Mengen an SO_4, wie im folgenden belegt werden kann.

2. Störungen

Es ist bekannt, daß die Bestimmung von SO_4 als $BaSO_4$ nur bei Beachtung einer besonderen Arbeitstechnik einwandfreie Ergebnisse liefert. Insbesondere bei der Abscheidung von Mikro- und Halbmikromengen ist das $BaSO_4$-Verfahren zahlreichen Fehlermöglichkeiten ausgesetzt. Zwar ist die Zahl der Störungen beim Benzidinverfahren kaum geringer, doch tritt eine Absorption, Okklusion usw. von $BZ \cdot (HCl)_2$ an. $BZ \cdot H_2SO_4$ ähnlich dem $BaCl_2$ an $BaSO_4$ praktisch nicht in Erscheinung.

Die Störungen durch Kationen können durch Austausch gegen H^+-Ionen in einem Kationenaustauscher umgangen werden, so daß lediglich die störenden Anionen beachtet werden müssen.

Unter den Verhältnissen des noch zu beschreibenden Abscheidungsverfahrens sind Cl^-, Br^-, J^-, NO_3^-, SCN^- ohne Einfluß — auch AsO_4^{3-}, Weinsäure, Citronensäure und entsprechende Salze liefern keine Fällungen. Niederschläge werden erhalten mit S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2}$, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, VO_3^-, $C_2O_4^{2-}$, SiF_6^{2-}, NO_2^- und PO_4^{3-}.

Bei Gesamt-S-Bestimmungen kommt eine Störung durch S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ usw. nicht in Betracht, da alle S-Verbindungen durch Oxydation in SO_4^{2-} übergeführt werden. Störungen durch CrO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, SiF_6^{2-} und NO_2^- lassen sich durch einfache Vorbehandlung (Reduktion, Oxydation usw. mit eventuell nachfolgendem Kationenaustausch) leicht aus-

schalten. Inwieweit PO_4^{3-} stört, soll im folgenden näher untersucht werden. Weitaus schwieriger ist die Umgehung der Störung durch MoO_4^{2-} und WO_4^{2-}. Einige Handversuche haben jedoch gezeigt, daß in Gegenwart von Weinsäure die Benzidinfällung mäßiger Mengen (10—50 mg) dieser Ionen um Stunden verzögert werden kann, während SO_4^{2-} eine sofortige Fällung ergibt. Über eingehende Versuche soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Eine Identifizierung selbst kleinster Mengen an $BZ \cdot H_2SO_4$ ist auf Grund der charakteristischen intensiv bläulich-weißen Fluorescenz des trockenen $BZ \cdot H_2SO_4$ im UV-Licht* möglich. Bis auf $BZ \cdot H_3PO_4$, das eine nur schwache gelblichgrüne Fluorescenz zeigt, sind alle obengenannten Fällungen ohne sichtbaren Fluorescenzeffekt. Geringe Mengen an Verunreinigungen des $BZ \cdot H_2SO_4$ wirken vergiftend. Die dadurch bedingte starke Schwächung des Effektes erlaubt eine unmittelbare Beurteilung der Reinheit des Niederschlages.

3. Fällungsverfahren

Notwendige Reagentien:

a) 0,1 m Benzidinhydrochloridlösung. 18,42 g Benzidin p. a. Merck werden nach Zusatz von 50 ml 5n Salzsäure mit H_2O zum Liter gelöst, oder besser 25,72 g Benzidinhydrochlorid p. a. Merck werden nach Zusatz von 10 ml 5n Salzsäure zum Liter gelöst. Die Lösungen sind in jedem Fall 0,1 m an $BZ \cdot (HCl)_2$ und 0,05n an HCl.

b) 2n Salzsäure;

c) Alkohol p. a. (mindestens 96%ig);

d) Äther p. a.

Die Modellanalysen wurden mit einer Lösung von K_2SO_4 p. a. Merck durchgeführt, die bezogen auf S etwa 1 mg S je 1 g Lösung enthielt. Die Lösung wurde nach Gewicht aufgefüllt und für die Bestimmungen Lösung nach Gewicht vorgelegt. Der Gehalt an Kationen und Anionen konnte in einfacher Weise durch quantitativen OH^-- bzw. H^+-Austausch[3] überprüft und eingestellt werden.

Fällungsvorschrift. Die SO_4-enthaltende neutrale Lösung wird in ein 250 ml-Becherglas (hohe Form) gegeben und mit 0,5 ml 2n Salzsäure angesäuert bzw. eine beliebige Lösung auf p_H 1—2 gebracht. Nach Verdünnen mit H_2O auf 40 ml erhitzt man unter Rühren zum Sieden und tropft nach Entfernung des Brenners im Verlaufe von 10—15 min 25 ml 0,1 m $BZ \cdot (HCl)_2$-Lösung zu. Nach Zugabe von 35 ml Äthanol wird der Rührer entfernt, wobei er mit wenig Alkohol abgespritzt wird. Das Endvolumen der Lösung beträgt nunmehr 100 ml. Sie ist etwa 33%ig an Alkohol. Nach 120 min Kühlen im Becherglaskühler (doppelwandiges Gefäß zum Kühlen mit fließendem Leitungswasser) wird durch einen Glasfiltertiegel 63a G 4 filtriert (Wittscher Saugtopf). Das in einem Becherglas aufgefangene Filtrat dient zum quantitativen Aufbringen des Niederschlages. Man wäscht 2mal mit je 3 ml Alkohol und danach 2mal mit je 1 ml Äther durch Auftropfen. Zum Trocknen saugt man 20 min Luft durch den mit einem Filtrierpapierblättchen bedeckten Tiegel oder trocknet 30 min bei 105°C im Trockenschrank. Alkohol-Äther-Waschung und -Trocknung werden bis zur Gewichtskonstanz wiederholt. Erfahrungsgemäß ist die Konstanz meist schon nach der 1. Waschung erreicht.

* Hg-Niederdruck-Brenner (HNS 12 der Fa. Osram) mit Bäkstroem-Filter.

4. Modellfällungen aus reiner K_2SO_4-Lösung

Es wurden jeweils 4 mal 0,5; 1; 5 und 10 g der K_2SO_4-Lösung vorgelegt; SO_4 wurde, wie beschrieben, als $BZ \cdot H_2SO_4$ gefällt. In der Tab. 2 sind vorgegebene und gefundene S-Mengen gegenübergestellt. I bedeutet Trocknung durch 20 min Luftstrom, II anschließende Trocknung im Trockenschrank (30 min bei 105° C), jeweils bis zur Gewichtskonstanz. Die Daten aller im folgenden angeführten Bestimmungen sind nach Behandlung II ermittelt worden.

Tabelle 2. *Modellfällungen* $BZ \cdot H_2SO_4$

Gegeben mg S $\bar{a}$	Gefunden mg S I	Gefunden mg S II $\bar{b}$	Mittlere Abweichung $\Delta\bar{a}$ mg S	Mittlere Abweichung $\Delta\bar{a}$ Rel.-%	Einzelwert s_4 in mg S	Einzelwert V_4 in Rel.-%
10,000	(10,037)	10,046	+ 0,046	+ 0,46	± 0,011	± 0,11
5,003	(5,015)	5,028	+ 0,025	+ 0,50	± 0,022	± 0,43
1,007	(0,998)	0,999	— 0,008	— 0,79	± 0,016	± 1,54
0,508	(0,495)	0,497	— 0,011	— 2,17	± 0,014	± 2,82

Die mittlere Abweichung (aus jeweils 4 Einzelwerten) wurde nach

$$\Delta\bar{a} = \bar{b} - \bar{a} \quad \text{bzw.} \quad 100\frac{\Delta\bar{a}}{\bar{a}} = 100\frac{\bar{b}-\bar{a}}{\bar{a}}$$

berechnet.

$$\text{Standardabweichung: } s_4 = \sqrt{\frac{\Sigma v^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\Sigma v^2}{3}} \quad [\text{mg S}],$$

$$\text{wobei } v = a \cdot (\bar{c} - c) \quad \text{und} \quad c = \frac{b}{a};\ \bar{c} = \frac{1}{4}\Sigma c.$$

$$\text{Varianz: } V_4 = 100\frac{s_4}{\bar{a}} \qquad [\text{Rel.-\%}].$$

Weiteres zur Bewertung analytischer Verfahren siehe He. Kaiser und H. Specker[6].

Während für 10 bis 5 mg S geringe Überbefunde auftreten, muß im Bereich von 1—0,5 mg S mit Unterbefunden gerechnet werden. Die Einzelwerte in den 4 Vierergruppen besitzen eine annähernd gleichgroße Standardabweichung von im Mittel ± 0,016 mg S = ± 0,14 mg $BZ \cdot H_2SO_4$. Da für die Versuche nur eine Semimikrowaage mit ± 0,05 mg Empfindlichkeit zur Verfügung stand, erscheint die Annahme berechtigt, daß die Standardabweichung überwiegend durch zufällige Fehler der Wägung verursacht ist. Unter diesem Gesichtspunkt sollte eine wesentliche Verkleinerung der Standardabweichung durchaus im Bereich des Möglichen liegen.

Bei weniger als 30 min reiner Arbeitszeit ist der gesamte Zeitbedarf für die Einzelbestimmung $3^1/_2$—4 Std.

5. Blindwerte

Bei der Abtrennung der Kationen durch Ionenaustausch werden Eluate bis zu 400 ml erhalten, die vor der Fällung auf ein Volumen von 40 ml eingeengt werden müssen. Wird diese Operation mit einem Bunsen-Brenner als Heizquelle vorgenommen, so treten schwankende, oft sehr beträchtliche Blindwerte (bis zu 0,1 mg S) auf. Die Blindwerte bleiben in erträglichen Grenzen, wenn ein elektrischer Spiegelbrenner* verwendet wird.

Zur Ermittlung der Blindwerte wurden je 4 mal 0,5 und 5 mg S in Form der K_2SO_4-Lösung vorgelegt, mit H_2O auf 400 ml verdünnt, vor dem Spiegelbrenner auf 40 ml eingeengt und nach Vorschrift gefällt. In Anlehnung an die später noch zu behandelnde Anreicherung durch Ionenaustausch wurden nochmals je 4 mal 0,5 und 5 mg S vorgelegt, mit H_2O auf 200 ml verdünnt und über eine große Trennsäule[2] gegeben. Das mit Waschwasser 400 ml betragende Eluat wurde bis auf 0,1—0,5 ml eingedampft. Nach Aufnehmen mit 40 ml H_2O wurde nach Vorschrift gefällt. Tab. 3 gibt einen Überblick der gefundenen Daten.

Tabelle 3. *Modellfällungen BZ · H_2SO_4 und Blindwerte*

Vorbehandlung	Gegeben mg S $\bar{a}$	Gefunden mg S $\bar{b}$	Mittlere Abweichung $\Delta\ \bar{a}$ mg S	Rel.-%	Einzelwert s_4 in mg S	V_4 in Rel.-%
Einengen	5,007	5,062	+ 0,055	+ 1,10	± 0,013	± 0,26
	0,499	0,552	+ 0,053	+ 10,63	± 0,007	± 1,36
Ionenaustausch .	5,031	5,073	+ 0,042	+ 0,84	± 0,059	± 1,17
Einengen	0,505	0,556	+ 0,051	+ 10,10	± 0,014	± 2,76

Tab. 3 zeigt, daß der Ionenaustausch praktisch keinen Einfluß auf die Größe des Blindwertes hat. Der Blindwert erweist sich bei den insgesamt 16 Bestimmungen im Mittel zu + 0,052 mg S aus, wenn vor der Bestimmung ein Einengen notwendig gewesen ist. Abgesehen von $s_4 = \pm 0{,}059$, ein Wert, der durch *einen* stark abweichenden Wert unter den 4 Parallelen verursacht ist, ergibt sich die Standardabweichung von gleicher Größenordnung wie bei Modellfällungen ohne Vorbehandlung (siehe Tab. 2, S. 254).

Es wird darauf hingewiesen, daß etwa gleichgroße Blindwerte auch bei $BaSO_4$-Fällungen nach entsprechender Vorbehandlung gefunden worden sind.

6. Modellfällungen in Gegenwart von Phosphat

Zur Beurteilung der Störungen durch PO_4 werden je 4 mal 1 und 10 mg S in Gegenwart von 1—10 mg P (KH_2PO_4-Lösung entsprechenden Gehaltes) nach Vorschrift gefällt.

Tab. 4 (S. 256) zeigt, daß bis zu 10 mg P die SO_4-Bestimmung praktisch nicht stören. Größere P-Mengen sollten als $Mg(NH_4)PO_4$ abgetrennt werden. Das überschüssige Mg und NH_4 kann unschwer durch Ionenaustausch entfernt werden.

* Zum Beispiel Brenner der Fa. E. Bühler, Tübingen.

Tabelle 4. *Modellfällungen $BZ \cdot H_2SO_4$ in Gegenwart von PO_4*

mg P (als PO_4)	Gegeben mg S $\bar{a}$	Gefunden mg S $\bar{b}$	Mittlere Abweichung $\Delta\bar{a}$ mg S	Mittlere Abweichung $\Delta\bar{a}$ Rel.-%	Einzelwert s_4 in mg S	Einzelwert V_4 in Rel.-%
1	0,996	1,018	+ 0,022	+ 2,21	± 0,015	± 1,50
10	1,008	1,043	+ 0,035	+ 3,47	± 0,021	± 2,07
1	10,010	10,008	— 0,002	— 0,20	± 0,054	± 0,54
10	10,015	10,014	— 0,001	— 0,10	± 0,060	± 0,60

7. Bewertung des Verfahrens

Die Daten der Tab. 2, 3 und 4 resultieren aus insgesamt 48 Einzelbestimmungen, die in 12 Vierergruppen zusammengefaßt sind.

Die Gesamt-Standardabweichung $s_{\overline{48}}$ folgt aus:

$$s_{48} = \sqrt{\frac{3}{n-g}\,\Sigma\, s_4^2} = \sqrt{\frac{\Sigma s_4^2}{12}}$$

$n = 48$; $g =$ Zahl der Gruppen $= 12$

Man erhält:

$$\boxed{s_{\overline{48}} = \pm\, 0{,}032 \text{ mg S}}$$

Für die vorgegebenen statistischen Sicherheiten von $S = 99{,}9$, 99 und 95% ergeben sich mit den t-Faktoren (siehe[4, 6]).

S = 99,9%	$t_{36} = 3{,}584$	$F = s \cdot t = \pm\, 0{,}114$ mg S
S = 99 %	$t_{36} = 2{,}720$	$F = s \cdot t = \pm\, 0{,}086$ mg S
S = 95 %	$t_{36} = 2{,}028$	$F = s \cdot t = \pm\, 0{,}064$ mg S

8. Gesamtschwefel in Nickelmaterialien

Die Bestimmung des Gesamt-S in hochreinen Ni-Drähten, -Bändern und -Blechen kann nach Auflösen des Nickels in konz. Salpetersäure oder Brom-Salzsäure durch gravimetrische SO_4-Bestimmung vorgenommen werden. Besonders bei S-Gehalten unter 0,1% sind für eine hinreichend genaue Erfassung Einwaagen von 5—10 g erforderlich. Die direkte Fällung des gebildeten SO_4 als $BaSO_4$ ist nicht möglich. Auch nach Abscheidung von SiO_2 und Überführung in Chlorid (falls in HNO_3 gelöst wurde) sind die gefundenen S-Werte wenig zuverlässig, da ein reiner $BaSO_4$-Niederschlag nur unter diffizilen Arbeitsverhältnissen erhalten werden kann. Nach unseren Erfahrungen ist eine Abtrennung von Ni unbedingt erforderlich, wenn S-Gehalte unter 0,1% einwandfrei erfaßt werden sollen. Sulfidschwefel läßt sich prinzipiell nach dem Entwicklungsverfahren von H. Leysaht[7] mit HBr austreiben. Der entwickelte Schwefelwasserstoff kann durch HCl-Br_2 zu H_2SO_4 oxydiert oder mit $(CH_3COO)_2Cd$ zu CdS umgesetzt werden. Abgesehen davon, daß durch Austreiben mit HBr nur S^{2-} erfaßt wird, dauert die Auflösung hochreiner Ni-Materialien oft mehrere Stunden.

Für die Bestimmung kleiner S-Mengen hat sich die folgende Arbeitsmethodik sehr gut bewährt:

5—8 g Ni-Material werden in 35—60 ml konz. Salpetersäure (D 1,40) unter Erwärmen (Wasserbad) gelöst. Selbst bei sehr reinem Nickel ist die Auflösung nach maximal 10 min beendet. Die Lösung wird auf dem Spiegelbrenner auf 15—20 ml eingeengt. Nach Abkühlung auf etwa 60°C wird mit 100 ml H_2O verdünnt, durch ein Schwarzbandfilter in einen kalibrierten 350 ml-Tropfregler filtriert und mit 100 ml H_2O nachgewaschen.

Die etwa 200 ml Lösung werden über eine Trennsäule gegeben, die mit einem Kationenaustauscher in der H^+-Form gefüllt ist. Tropfregler und automatische Trennsäule sind kürzlich[2] eingehend beschrieben worden. Die Arbeitstechnik bei der Ni-Abtrennung ist dort als Beispiel näher behandelt und erfolgt bei nur geringer Wartung der Säule innerhalb von 30 min.

Es werden 350—400 ml stark salpetersaures Eluat erhalten, in dem die gesuchten Spuren S als H_2SO_4 (neben wenig H_3PO_4, H_3AsO_4 u. a.) vorhanden sind. Das Eluat wird vor dem Spiegelbrenner auf wenige Milliliter eingedampft (etwa 2 Std). Der Rest wird bis zur Feuchte (H_2SO_4, H_3PO_4 u. a.) auf dem Wasserbad behandelt. Nach quantitativer Überführung in ein 250 ml-Becherglas (maximal 40 ml H_2O) wird nach Vorschrift gefällt. Der Hauptteil von etwa vorhandenem SiO_2 wird durch die Vorfiltration in den Tropfregler entfernt. In nur seltenen Fällen werden in dem eingedampften Eluat noch wenige SiO_2-Flöckchen gefunden, die sich leicht abfiltern lassen.

Tab. 5 zeigt die gefundenen Daten bei einem hochreinen Ni-Draht.

Tabelle 5. *S-Gehalt von Ni-Draht*

Einwaage g	Auswaage BZ · H_2SO_4 mg	entspricht mg S	gefunden mg S*	% S	% S Mittelwert
5,045	5,45	0,619	0,567	0,0112	0,0130 ± 0,0008 (± 5,9 Rel.-%)
5,017	6,85	0,778	0,726	0,0145	
5,009	6.60	0,749	0,697	0,0139	
5,019	5,85	0,664	0,612	0,0122	

* Blindwert von 0,052 mg S in Abzug gebracht.

Zur Überprüfung des Gesamtverfahrens (Auflösung, Ionenaustausch und Benzidinsulfat-Fällung) wurden zu je 5 g des oben analysierten Ni-Drahtes 0,5 mg S (als K_2SO_4) gegeben und wie bei reinem Draht behandelt. Durch Subtraktion des zugesetzten S und des Blindwertes von 0,052 mg S vom gefundenen Gesamt-S folgt der S-Gehalt des Ni-Drahtes. Die Daten sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Tabelle 6. *S-Gehalt von Ni-Draht bei S-Zusatz*

Einwaage Ni g	Zusatz mg S	Auswaage BZ · H_2SO_4 mg	entspricht mg S	S in Ni mg	% S	% S Mittelwert
5,022	0,500	10,15	1,153	0,601	0,0120	0,0118 ± 0,0003 (± 2,2 Rel.-%)
5,026	0,500	9,80	1,113	0,561	0,0112	
5,019	0,498	10,00	1,136	0,586	0.0117	
5,009	0,497	10,15	1,153	0,604	0.0121	

Die gefundenen Prozente S nach Tab. 5 und 6 stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die relativen Fehlerbreiten von

$$F_R = \pm 11{,}8 \text{ Rel.-\% Tab. 5) und } F_R = \pm 4{,}4 \text{ Rel.-\% (Tab. 6)}$$

liegen innerhalb der nach 7. zulässigen Fehlerbreiten (S = 99%) von

$$F_R \simeq \pm 13 \text{ Rel.-\%}.$$

Es lassen sich bei Einwaagen von 5 g Ni noch 0,01% S mit einer Fehlerstreuung von etwa ± 10 Rel.-% (Doppelbestimmung) erfassen. Die Grenzen der Erfassung, bedingt durch auftretende Blindwerte, dürften bei etwa 0,001% S liegen.

Bei Co, Cu und Legierungen dieser Elemente ist das skizzierte Verfahren ebenfalls verwendbar.

9. Gesamtschwefel in Eisenblechen

Im Rahmen einer technischen Analyse wurden 2 Eisenbleche auf ihren Gesamt-S-Gehalt analysiert. Dazu wurden die mit Aceton gereinigten Bleche in kleinere Stücke geschnitten und Proben von etwa 2,5 g Einwaage in insgesamt 30 ml konz. Salpetersäure (D 1,40) gelöst. Nach Lösung und Verkochen der Nitrose wurde mit H_2O auf 200 ml verdünnt und die Lösung über die Trennsäule gegeben. Nachgewaschen wurde mit insgesamt 200 ml H_2O.

Daten zum Ionenaustausch:

Harzart:	Dowex 50/H^+
Arbeitskapazität:	1,9 mval/ml Harz (in H_2O gequollen)
Füllung:	170 ml
Gesamtkapazität:	etwa 320 mval

2,5 g Fe beanspruchen als Fe^{III} 135 mval (42%) der Säulenkapazität.

Aufgabephase:	200 ml Analysenlösung	mit 20 ml je Minute (10 min)
Waschphase I:	50 ml H_2O	mit 15 ml je Minute (4 min)
Waschphase II:	200 ml H_2O	mit 20 ml je Minute (10 min)

(Die ersten 50 ml Eluat werden verworfen.)

Austauschvorgang: $3\ \boxed{R}\ H + Fe(NO_3)_3 \rightarrow \boxed{R}_3Fe + 3\ HNO_3$.

Die gesamten 400 ml Eluat werden auf wenige Milliliter eingeengt, wobei der Hauptteil der durch den Austausch entstandenen Salpetersäure ausgetrieben wird. Die letzten Reste werden weitgehend durch Wasserbadbehandlung entfernt, so daß praktisch nur H_2SO_4 verbleibt. Nach Überführen in ein 250 ml-Becherglas wird nach Vorschrift gefällt. Tab. 7 gibt eine Zusammenstellung der gefundenen Werte.

Tabelle 7. *Gesamt-S in Eisenblechen*

Probe	Einwaage g	Auswaage $BZ \cdot H_2SO_4$ mg	entspricht mg S	Gefunden mg S*	% S	% S Mittelwert
Blech 1	2,36	5,10	0,579	0,527	0,0223	0,0207 ± 0,0016
	2,57	4,79	0,544	0,492	0,0191	(± 7,7 Rel.-%)
Blech 2	2,50	6,33	0,719	0,657	0,0263	0,0251 ± 0,0012
	2,42	5,55	0,631	0,579	0,0239	(± 4,8 Rel.-%)

* Blindwert von 0,052 mg S in Abzug gebracht.

Der gesamte Zeitbedarf ist mit etwa 5 Std für die Einzelbestimmung relativ groß. Da jedoch die reine Arbeitszeit kaum 30 min überschreitet, lassen sich unschwer 8 Bestimmungen je Tag und Person durchführen.

Die relativen Fehlerbreiten der Einzelbestimmungen liegen mit

$$F_R = \pm 11{,}9 \text{ Rel.-\%} \text{ (Blech 1) und}$$
$$F_R = \pm 6{,}8 \text{ Rel.-\%} \text{ (Blech 2)}$$

noch unter der nach 7. zulässigen Fehlerbreite (S = 99%) von

$$F_R \simeq \pm 14 \text{ Rel.-\%}.$$

Die Streuung beträgt bei 0,02% S etwa ±10%, während die Erfassungsgrenze bei 0,002% S liegt.

10. Sulfat in Zirkoniumoxyd

3 Proben ZrO_2 wurden im Rahmen einer technischen Analyse auf ihren S- bzw. SO_4-Gehalt analysiert. Dazu wurden etwa 2,5 g bei 105°C zu konstantem Gewicht getrocknetes, fein gepulvertes ZrO_2 eingewogen und mit 5 g Na_2CO_3 p. a. Merck + 5 g NaOH p. a. Merck innig vermischt und 15 min in einem Nickeltiegel geschmolzen. Die Schmelze wurde mit 100 ml H_2O siedend ausgezogen und der Hauptteil der Lösung durch ein Weißbandfilter dekantiert. Die Dekantation wurde mit je 50 ml heißem H_2O 2mal wiederholt und danach der Niederschlag abfiltriert und mit 50 ml heißem H_2O gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden auf einen p_H-Wert von 1—2 gebracht (etwa 45 ml 5n Salzsäure), zur Vertreibung von CO_2 aufgekocht und die Lösung (etwa 300 ml) lauwarm über eine Trennsäule gegeben. Nachgewaschen wurde mit insgesamt 200 ml H_2O.

Daten zum Ionenaustausch:

Harzart, Füllung und Gesamtkapazität wie bei 9.

Das Aufschlußgemisch beansprucht

5 g NaOH	=	125 mval
5 g Na_2CO_3	=	94 mval
Gesamt	=	219 mval (68%) der Säulenkapazität.

Aufgabenphase:	300 ml Lösung	mit 20 ml je Minute (15 min)
Waschphase I:	50 ml H_2O	mit 15 ml je Minute (4 min)
Waschphase II:	150 ml H_2O	mit 20 ml je Minute (8 min)

(Die ersten 50 ml Eluat werden verworfen.)

Austauschvorgang: $\boxed{R}H + NaCl \rightarrow \boxed{R}Na + HCl$

Die gesamten 450 ml Eluat werden eingedampft (siehe 9), so daß praktisch nur H_2SO_4 verbleibt. Nach Überführen in ein 250 ml-Becherglas wird nach Vorschrift gefällt. Wegen der großen Mengen Aufschlußmittel ist eine Berücksichtigung von Blindwerten unbedingt notwendig.

In den Merck-Reagentien können gem. Garantie die folgenden maximalen SO_4-Gehalte auftreten:

5 g NaOH	mit 0,0005% SO_4	= 0,025 mg SO_4	= 0,009 mg S
5 g Na_2CO_3	mit 0,006 % SO_4	= 0,300 mg SO_4	= 0,100 mg S
	Gesamt	= 0,325 mg SO_4	= 0,109 mg S

Eine Überprüfung ergab, daß tatsächlich nur um 50% der maximalen S-Menge als Blindwert in Erscheinung treten, so daß mit dem Eindampf-Blindwert insgesamt

0,10 mg S = 0.30 mg SO_4 zu berücksichtigen sind. Tab. 8 gibt die Zusammenstellung der gefundenen Daten.

Tabelle 8. *SO_4 in ZrO_2*

Probe	Einwaage g	Auswaage BZ · H_2SO_4 mg	entspricht mg SO_4	gefunden mg SO_4*	% SO_4	% SO_4 Mittelwert
ZrO_2/1 .	2,70	2,78	0,94$_5$	0,64$_5$	0,024	0,028 ± 0,004
	2,49	3,18	1,08	0,78	0,031	(± 12,5 Rel.-%)
ZrO_2/2 .	2,50	97,35	33,10	32,80	1,312	1,300 ± 0,013
	2,51	95,90	32,31	32,31	1,287	(± 1,00 Rel.-%)
ZrO_2/3 .	2,52	60,02	20,41	20,11	0,798	0,812 ± 0,014
	2,53	62,37	21,20	20,90	0,826	(± 1,73 Rel.-%)

* Blindwert von 0,30 mg SO_4 in Abzug gebracht.

Die relativen Fehlerbreiten der Einzelbestimmungen liegen mit

$$F_R = \pm 17{,}7 \text{ Rel.-\% } (ZrO_2/1)$$
$$F_R = \pm 1{,}4 \text{ Rel.-\% } (ZrO_2/2)$$
$$F_R = \pm 2{,}4 \text{ Rel.-\% } (ZrO_2/3)$$

in der Größenordnung der nach 7. zulässigen Fehlerbreite (S = 99%) von

$$F_R \simeq \pm 26 \text{ Rel.-\%}$$
$$F_R \simeq \pm 0{,}8 \text{ Rel.-\%}$$
$$F_R \simeq \pm 1{,}3 \text{ Rel.-\%}.$$

Die Erfassungsgrenze liegt bei etwa 0,01% SO_4. Da der hier vorliegende Schwefel bereits als SO_4 vorhanden ist, kann ein Entwicklungsverfahren (SO_2, H_2S), bei dem der Zeitbedarf zweifellos wesentlich kleiner ist, nicht angewendet werden. Hier kommen daher die Vorteile des Benzidinverfahrens voll zur Geltung.

Prinzipiell ist das Verfahren auch zur SO_4-Bestimmung in TiO_2 anwendbar.

11. Sulfat im Rohwasser

Zur Bestimmung des SO_4-Gehaltes von Roh- und Brauchwässern werden 100 ml in einem 250 ml-Becherglas (hohe Form) vorgelegt, mit 0,5 ml 2n Salzsäure versetzt und auf 40 ml eingeengt. Bei sehr kleinen SO_4-Gehalten und großen Genauigkeitsanforderungen sollte ein Spiegelbrenner als Heizquelle verwendet werden. Die Fällung und Weiterbehandlung erfolgen nach Vorschrift. Der Zeitbedarf kann durch Titration des in heißem Wasser gelösten Niederschlages mit 0,02n Natronlauge gegen Phenolphthalein verkleinert werden.

Im folgenden wurde ein Berliner Leitungswasser von 14,9° dH (Gesamthärte) auf seinen SO_4-Gehalt untersucht. Es wurden einmal direkte Bestimmungen und zum anderen solche nach Entfernung der Kationen durch Ionenaustausch (Permutit RS H^+) vorgenommen. Die auf konstantes Gewicht gebrachten Niederschläge wurden mit 50 ml siedenden Wasser herausgewaschen. Dazu wurden die Tiegel (63a G4) umgekehrt auf die Manschette des Wittschen Saugtopfes gesetzt, der Ablauf wurde in besonders geeigneten 250 ml-Jenaer Steilbrusttlaschen aufgefangen. Nach erneutem Erhitzen wurde mit 10 Tropfen 0,1%iger alkoholischer Phenolphthaleinlösung versetzt und mit 0,02n Austauscher-Natronlauge (siehe[3]) austitriert. Es wurde eine 10 ml-Bürette mit 0,02 ml Teilung verwendet. 50 ml dest. Wasser, die

erhitzt und durch einen leeren Tiegel gesaugt wurden, ergaben einen Titrations-Blindwert von 0,07 ml 0,02n NaOH-Lösung, der in Abzug zu bringen ist.

Tab. 9 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 9. *SO_4 in Rohwasser*

Direkt				Nach Ionenaustausch			
Auswaage BZ · H_2SO_4 mg	entspricht mg SO_4 je Liter	Verbrauch 0,02 n NaOH ml	entspricht mg SO_4 je Liter	Auswaage BZ · H_2SO_4 mg	entspricht mg SO_4 je Liter	Verbrauch 0,02 n NaOH ml	entspricht mg SO_4 je Liter
23,75	80,81	8,39	80,59	23,65	80,47	8,35	80,21
23,60	80,30	8,33	80,02	23,50	79,96	8,30	79,73
23,65	80,47	8,37	80,40	23,55	80,13	8,35	80,21
23,65	80,47	8,38	80,50	23,70	80,64	8,38	80,50
Mittelwert:		Mittelwert:		Mittelwert:		Mittelwert:	
80,51 ± 0,11		80,38 ± 0,13		80,30 ± 0,16		80,16 ± 0,16	
± 0,13 Rel.-%		(± 0,16 Rel.-%)		(± 0,19 Rel.-%)		(± 0,20 Rel.-%)	

Faktoren: 1 mg BZ · H_2SO_4 = 0,3403 mg SO_4
1 ml 0,02n NaOH = 0,9606 mg SO_4

Aus Tab. 9 geht hervor, daß die SO_4-Bestimmung in Rohwasser weitaus genauer durchführbar ist als nach 7. erwartet werden sollte. Da sowohl direkt, als auch nach Ionenaustausch praktisch gleiche Werte gefunden worden sind, läßt sich eine gesonderte Bewertung durchführen.

Man erhält für die Standard-Abweichung (100 ml Rohwasser)

gravimetrisch: $s_8 = \pm 0{,}027$ mg $SO_4 = \pm 0{,}009$ mg S
titrimetrisch: $s_8 = \pm 0{,}028$ mg $SO_4 = \pm 0{,}009$ mg S

und als Fehlerbreiten mit:

S = 99,9% $t_7 = 5{,}41$
S = 99 % $t_7 = 3{,}50$
S = 95 % $t_7 = 2{,}37$

gravimetrisch

S = 99,9%: $F = \pm 0{,}146$ mg $SO_4 = \pm 0{,}049$ mg S
S = 99 %: $F = \pm 0{,}094$ mg $SO_4 = \pm 0{,}031$ mg S
S = 95 %: $F = \pm 0{,}064$ mg $SO_4 = \pm 0{,}021$ mg S

titrimetrisch

S = 99,9%: $F = \pm 0{,}151$ mg $SO_4 = \pm 0{,}050$ mg S
S = 99 %: $F = \pm 0{,}098$ mg $SO_4 = \pm 0{,}033$ mg S
S = 95 %: $F = \pm 0{,}066$ mg $SO_4 = \pm 0{,}022$ mg S

12. Schwefelbestimmung im Methylenblau

Als Beispiel der S-Bestimmung in organischen Substanzen wurde ein Methylenblau-Präparat DAB 6 auf seinen Schwefelgehalt analysiert. Die angegebene Zusammensetzung $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3\,H_2O$ entspricht einem theoretischen Molekulargewicht von $M = 373{,}82$ mit einem S-Gehalt von 8,578% S.

Zur Bestimmung wurden jeweils etwa 100 mg Substanz mit 5 g Na_2O_2 p. a. Merck in der IKA-Universal-Bombe nach Wurzschmitt[11] aufgeschlossen. Der Aufschluß erfolgt außerordentlich schnell. Bereits nach 2 min kann das Reaktionsgemisch weiterverarbeitet werden. Die geöffnete Bombe wird in ein 250 ml-Becherglas mit 50 ml Wasser gegeben. Das mit einem Uhrglas bedeckte Becherglas wird gelinde erwärmt und die Bombe nach Beendigung der Reaktion entnommen. Zur vollständigen Zerstörung von H_2O_2 hat sich die Zugabe eines Tropfens gesättigter $Cu(NO_3)_2$-Lösung bestens bewährt. Nach kurzem Erwärmen ist praktisch alles H_2O_2 katalytisch zerstört. Durch vorsichtige Zugabe von 5n Salzsäure (etwa 5 ml je 1 g Na_2O_2) wird auf p_H 1—2 gebracht. Nach Aufkochen zur Vertreibung von CO_2 wird auf 200 ml verdünnt und die Lösung über eine Trennsäule gegeben. Nachgewaschen wird mit insgesamt 250 ml H_2O.

Daten zum Ionenaustausch:

Harzart, Füllung und Gesamtkapazität wie bei 9.

Das Aufschlußgemisch (5 g Na_2O_2) beansprucht 128 mÄq (40%) der Säulenkapazität.

Im übrigen wird verfahren wie bereits in 10. beschrieben.

Bis auf den Eindampf-Blindwert von 0,05 mg S sind keine Blindwerte zu berücksichtigen, da der SO_4-Gehalt des verwendeten Na_2O_2 (höchstens 0,001%) maximal 3,3 μg S je 1 g Na_2O_2 beträgt.

Die Tab. 10 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 10. *S-Gehalt eines Methylenblau-Präparates*

Na_2O_2	Einwaage	Auswaage BZ · H_2SO_4	entspricht	gefunden	% S	Mittelwert
g	mg	mg	mg S	mg S*		% S
5	100,6	72,40	8,222	8,170	8,121	
5	99,8	71,60	8,131	8,079	8,095	8,105 ± 0,017
5	103,0	74,30	8,438	8,386	8,141	(± 0,21 Rel.-%)
8	99,0	70,75	8,035	7,983	8,064	

* Blindwert von 0,052 mg S in Abzug gebracht.

Die relative Fehlerbreite der Einzelbestimmung liegt mit

$$F = \pm 0{,}42 \text{ Rel.-\%}$$

weit unterhalb der nach 7. zulässigen Fehlerbreite (S = 99%) von

$$F \simeq \pm 1{,}1 \text{ Rel.-\%}.$$

Danach enthält das Präparat, bezogen auf den wahren S-Gehalt nur, 94,4% Methylenblau der angegebenen Zusammensetzung.

Zusammenfassung

Besonders bei Arbeiten im Halbmikromaßstab besitzt die SO_4-Bestimmung als Benzidinsulfat einige wesentliche Vorteile gegenüber der Bestimmung als $BaSO_4$. Es wird eine erprobte gravimetrische Methode für Mengen von 0,5—10 mg S beschrieben. Durch Kombination mit Ionenaustauschverfahren werden Störungen ausgeschaltet und eine fast universelle Anwendung ermöglicht. Einige auch im Rahmen technischer Analysen interessierende Beispiele werden behandelt.

Literatur

[1] Berl-Lunge: Chemisch-techn. Untersuchungsmethoden, Bd. II/1, 486—489. Berlin 1942. — [2] Gottschalk, G.: diese Z. **144**, 342 (1955). — [3] Gottschalk, G.: diese Z., in Vorbereitung. — [4] Graf, U., u. H. J. Henning: Formeln u. Tabellen d. math. Statistik, S. 61. Berlin: Springer 1953. — [5] Haase, L. W.: Z. angew. Chem. **40**, 595 (1927); vgl. diese Z. **73**, 167 (1928). — [6] Kaiser, He., u. H. Specker: diese Z. **149**, 46 (1956). — [7] Leysaht, H.: diese Z. **75**, 169 (1928). — [8] Müller, W. J.: Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 1587 (1902); Z. angew. Chem. **16**, 653, 1017 (1903); vgl. diese Z. **43**, 112, 113, 116 (1904). — [9] Raschig, F.: Z. angew. Chem. **16**, 617, 818 (1903); **19**, 331 (1906); vgl. diese Z. **43**, 113 (1904); **45**, 777 (1906). — [10] Vaubel, W.: diese Z. **35**, 163 (1896). — [11] Wurzschmitt, B., u. W. Zimmermann: Fortschr. chem. Forsch. **1**, 485 (1950) und Druckschrift der Fa. Janke & Kunkel KG., Staufen im Breisgau; vgl. diese Z. **132**, 305 (1951).

Dr. G. Gottschalk, Osram GmbH, Berlin NW 87, Helmholtzstraße 4—8

Aus der Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin-Dahlem

Eine photometrische Methode zur Magnesiumbestimmung mit Eriochromschwarz T in Kathoden-Nickel

Von

H. Pohl

(Eingegangen am 12. November 1956)

Die Bestimmung kleiner Magnesiummengen (0,005—0,2%) im Kathoden-Nickel ist für die Verstärkerröhrenfertigung von Wichtigkeit. W. Noddack u. Mitarb.[1] haben sich mit diesem Thema eingehend beschäftigt und eine photometrische Bestimmungsmethode mit Titangelb, nach Abtrennung des Nickels und anderer störender Begleitelemente durch eine „Carbaminat"-Chloroform-Extraktion, ausgearbeitet.

Auf Grund der gesammelten Erfahrungen bei der photometrischen Magnesiumbestimmung mit Eriochromschwarz T in Zink, Aluminium und ihren Legierungen[2,4] sowie im Sphärogußeisen[3] wurde nun versucht, das letztgenannte Verfahren auch auf die Magnesiumbestimmung im Kathoden-Nickel anzuwenden.

Vorversuche

Aus Modellösungen, die je 0,1 g reinstes Nickel und wechselnde Magnesiummengen (10—150 μg) enthielten, wurde mit alkoholischer Oxin-Lösung bei p_H 4,9 das Nickel ausgefällt und abfiltriert. Der Reagensüberschuß und die restlichen Begleitelemente wurden mit einer kombinierten Oxin-Carbaminat-Chloroformextraktion entfernt. Die wäßrige Phase wurde bei p_H 10,6 mit Kaliumcyanid- und Eriochromschwarz T-reagenslösung versetzt, auf 500 ml aufgefüllt und die rotviolette Lösung

gegen einen Chemikalienblindansatz bei 546 nm in 40 mm Schichtdicke innerhalb von 30 min im Eppendorf-Photometer gemessen. Die Auswertung der Meßwerte erfolgte zunächst an der bereits vorhandenen gemeinsamen Einmeßkurve für die Magnesiumbestimmung im Zink, Aluminium und Gußeisen. Sie zeigten gute Übereinstimmung mit den Sollwerten.

Da in den zitierten Arbeiten[2–4] die experimentellen Daten über das Absorptionsmaximum des Magnesium-Farbstoffkomplexes, über die Beständigkeit der Färbung, sowie über den Einfluß der Begleitelemente berichtet wurden, soll hier nur ganz kurz darauf eingegangen werden.

Das Absorptionsmaximum des Farbstoffes allein, das p_H-abhängig ist (das Optimum wird bei p_H 10,6 $\pm$ 0,1 erreicht), liegt bei 610 nm, das des Magnesiumkomplexes bei 560 nm. Die Färbung ist bis zu 30 min gut beständig, bei weiteren 30 min sind bisweilen kleine Abweichungen zu beachten.

Ferner wurde der Einfluß der nachstehenden Elemente überprüft. Es zeigen 1,0 mg Al, $Cr^{III, VI}$, Fe^{III}, Cu^{II}, Co^{II}, Mn^{II}, Mo^{VI}, Ni^{II}, Hg^{II}, Ti^{IV}, V^{V} und Zn, ferner PO_4 und SO_4 keinen Einfluß, bzw. es werden die Elemente durch die Arbeitsbedingungen entfernt oder, wenn noch in Spuren vorhanden, maskiert.

Analysenvorschrift

Auf Grund der bei den Versuchen erzielten guten Ergebnisse konnte die bei der Magnesiumbestimmung in Zink, Aluminium und Sphäroguß erprobte Methode übernommen werden; sie sei im folgenden wiedergegeben:

Reagentien. Alle erforderlichen Lösungen und Arbeiten werden unter Verwendung von bidest. oder entionisiertem Wasser hergestellt bzw. durchgeführt. Sämtliche Chemikalien sind Analysenqualität. Salpetersäure (D 1,40); Salzsäure (D 1,12); 50%ige Natriumacetatlösung; 5%ige methylalkoholische Oxychinolin-Lösung; 1%ige Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung („Carbaminat"-Lösung); Ammoniumchlorid-Ammoniakpufferlösung (450 ml 25%ige NH_4OH-Lösung mit bidest. H_2O angesetzt und 10 g NH_4Cl werden auf 500 ml aufgefüllt; der p_H-Wert ist 11,4 $\pm$ 0,1); 10%ige Kaliumcyanidlösung; 0,05%ige Eriochromschwarz T-Reagenslösung (0,25 g Farbstoff werden in Methanol gelöst und damit auf 500 ml aufgefüllt; die Lösung ist gut verschlossen 2—3 Monate haltbar); Chloroform.

Magnesium-Testlösung. Man löst 20,0 mg reinstes (99,97%iges Magnesium in 10 ml Salzsäure (D 1,12) und füllt mit Wasser auf 1000 ml im Meßkolben auf. *1 ml entspricht 20 µg Mg.*

Ausrüstung. Elektrische Schüttelmaschine, auf der zwei oder mehr Proben gleichzeitig geschüttelt werden können. p_H-Meßgerät mit Glaselektrode. Eppendorf-Photometer, Hg-Lampe, Sperrfilter 546 nm, Küvetten von 40 mm Schichtdicke, 250 ml-Quarzbecher, 500 ml-Schüttelbirnen, 500 ml-Meßkolben, 600 ml-Bechergläser und Trichter. Alle Glasgeräte sind aus Jenaer Glas. Die Lösungen werden in Polyäthylenflaschen aufbewahrt.

Analysengang. Man löst 0,1 g Einwaage mit 5 ml Salpetersäure (D 1,4) im 250 ml-Quarzbecher, verdampft zur Trockne und röstet kurz zur Vertreibung der Salpetersäure. Der Rückstand wird mit 1 ml Salzsäure (D 1,12) und wenig Wasser aufgenommen und durch Erwärmen in Lösung gebracht. Nun verdünnt man auf

etwa 150 ml und stellt mit 50%iger Natriumacetatlösung (etwa 6—8 ml) den p_H-Wert auf 4,9 ± 0,2 ein. Jetzt fügt man 25 ml 5%ige Oxin-Lösung zu (die überstehende Lösung soll schwach gelb aussehen) und läßt etwa 30 min bis zum Absetzen des gelbgrünen Niederschlages bei 60—80° C stehen. Anschließend wird heiß über ein 11 cm-Weißbandfilter in einen 300 ml-Erlenmeyer-Kolben filtriert und mehrere Male heiß ausgewaschen. Die abgekühlten Filtrate spült man in 500 ml-Schüttelbirnen (aus Jenaer Glas) über, gibt 20 ml 1%ige „Carbaminat"-Lösung und 20 ml Chloroform zu und schüttelt 2 min auf der Schüttelmaschine. Man läßt die Chloroformphase bis auf etwa 1 ml vorsichtig ab und wiederholt den Vorgang 3 mal durch Zugabe von je 10 ml Carbaminatlösung und 20 ml Chloroform. Danach extrahiert man noch 3—5 mal mit je 10 ml Chloroform. (Die Chloroform-Extrakte werden gesammelt und nach dem Schütteln mit Natronlauge und Wasser destilliert; das Chloroform kann wieder verwendet werden!) Die wäßrige Phase wird quantitativ in 600 ml-Bechergläser übergeführt und mit 30 ml Ammoniumchlorid-Ammoniakpufferlösung und 5 ml 10%iger Kaliumcyanidlösung versetzt; gegebenenfalls wird der p_H-Wert mit verd. Ammoniak auf 10,6 ± 0,1 eingestellt. Sollte eine Einstabmeßkette (kombinierte Glas-Silberchlorid-Elektrode) vorhanden sein, kann die p_H-Einstellung direkt in der Schüttelbirne erfolgen. Das Volumen soll etwa 400 bis 430 ml betragen. Jetzt spült man in einen 500 ml-Meßkolben über, gibt aus einer geeichten Vollpipette 20 ml Eriochromschwarz T-Reagenslösung zu, füllt bei 20° C bis zur Marke auf, mischt gut durch und photometriert die blaurote bis rote Färbung innerhalb von 30 min gegen den mehr blaugefärbten Chemikalien-Blindansatz bei 546 nm in 40 mm Schichtdicke. Den Mikrogramm- bzw. den Prozentgehalt an Magnesium entnimmt man der Einmeßkurve.

Aufstellung der Einmeßkurve. Durch die Vorversuche wurde erwiesen, daß es nicht notwendig ist, zur Aufstellung der Einmeßkurven den vollständigen Arbeitsgang durchzuführen. Man gab deshalb steigende Mengen Magnesium-Testlösung (20 μg Mg/ml) aus einer Mikrobürette in eine Reihe 600 ml-Bechergläser, versetzte mit 1 ml Salzsäure (D 1,12), verdünnte auf 150 ml, brachte mit Natriumacetatlösung auf p_H 4,9, versetzte nach dem Verdünnen auf etwa 400 ml mit Ammoniumchloridpuffer und Kaliumcyanid, stellte auf p_H 10,6 ein, gab 20 ml Reagenslösung zu, füllte auf 500 ml auf und photometrierte wie beschrieben. Die Meßwerte sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. *Meßwerte zur Einmeßkurve*

μg Magnesium in 500 ml					Bezeichnung
20	40	80	120	150	
0,110	0,235	0,431	0,670	0,792	Meßreihe 1
0,124	0,230	0,433	0,656	0,775	„ 2
0,130	0,233	0,452	0,645	0,774	„ 3
0,120	0,229	0,452	0,634	0,767	„ 4
0,116	0,239	0,454	0,638	0,772	„ 5
0,120	0,233	0,444	0,649	0,776	Extinktions-Mittelwert
± 0,010	± 0,004	± 0,013	± 0,021	± 0,016	Maximal-Abweichung v. Mittelwert
± 2,5	± 1,0	± 1,5	± 5,0	± 4,0	Maximal-μg-Fehler

Bis 80 μg ist das Lambert-Beersche Gesetz streng erfüllt, darüber hinaus wurden geringe Abweichungen festgestellt. Anschließend wurden

nach der gegebenen Arbeitsvorschrift von 5 verschiedenen Kathoden-Nickelproben die Magnesiumgehalte ermittelt*.

Die Ergebnisse aus je 3 Einzeleinwaagen sind in der Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. *Beleganalysen*

Probe Nr.	% Magnesium		Maximal Abweichung	Standard Abweichung	Standard-fehler in %
	Soll	photometr.			
1	0,022	0,020	± 0,002	± 0,0016	± 8,0
2	0,040	0,040	± 0,004	± 0,0036	± 9,0
3	0,044	0,043	± 0,002	± 0,0020	± 4,6
4	0,049	0,045	± 0,001	± 0,0010	± 4,5
5	0,076	0,073	± 0,002	± 0,0016	± 2,2

Der maximale Analysenfehler kann danach mit ± 10% angenommen werden. Der Zeitaufwand zur Untersuchung von 3 Proben mit Blindansatz kann, wenn alle Lösungen vorhanden sind, nach Einarbeitung, mit etwa 5 Std angesetzt werden. Bei entsprechender Ausrüstung können mit einer Hilfskraft noch mehr Proben nebeneinander zur Messung vorbereitet werden.

Bemerkungen zur Arbeitstechnik

Das Arbeiten in Quarzbechern ist beim Auflösen der Proben besser, da bei Verwendung von Bechergläsern, selbst aus Jenaer Glas, unkontrollierbare, wechselnde Magnesium-Mengen herausgelöst werden. In Kürze dürften auch Hostaflon-Becher im Handel zu haben sein, diese sind gut temperaturbeständig (150—180° C) und gegen äußere Angriffe durch Chemikalien jeder Art und Konzentration widerstandsfähig. Ich hoffe, in absehbarer Zeit über diese Erfahrungen und über die Lieferfirma berichten zu können.

Beim Hantieren an der Wasserleitung beim Abkühlen der Proben ist Vorsicht geboten, da Leitungswasserspritzer die Meßwerte stark verfälschen können. Bis 20 μg Mg als Verunreinigungen aus den Chemikalien werden noch gut kompensiert. Die gebräuchliche Meßtechnik gegen Wasser und der rechnerische Abzug des Blindwertes ist wegen der großen Farbtiefe der Lösung nicht anwendbar! Ferner ist es zweckmäßig, die Analysen morgens zu beginnen und in einem Zuge bis zum Ende zu führen, um das Herauslösen von Spuren Magnesium aus dem Glas beim Stehen über Nacht zu vermeiden.

Zusammenfassung

Es wird über die erfolgreiche Anwendung einer für Zink, Aluminium und Gußeisen bereits erprobten photometrischen Methode der Magnesiumbestimmung im Kathoden-Nickel mit Gehalten von 0,005—0,2% berichtet. Das in Lösung befindliche Magnesium erzeugt mit Eriochromschwarz T in gepufferter Lösung bei p_H 10,6 einen rotgefärbten wasserlöslichen Komplex, der bei 546 nm photometriert wird. Das Nickel und

* Die Proben wurden mir freundlicherweise mit Gehaltsangaben von Herrn Masuch, Telefunken G.m.b.H., Berlin, zur Verfügung gestellt, dem ich an dieser Stelle herzlich danke.

die Begleitelemente werden durch eine Oxinfällung mit nachfolgender Oxin-Carbaminat-Chloroformextraktion entfernt. Das Verfahren beansprucht für 3 Proben mit Blindansatz etwa 5 Std, wobei mit einem Analysenfehler von 2,5—10% zu rechnen ist.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Oberregierungsrat Dr. v. Vogel für die Unterstützung der Arbeit und Herrn Heinz Salewski für die Hilfe bei der praktischen Durchführung danken.

Literatur

[1] Noddack, W., G. Eckert u. K. Riedel: diese Z. **147**, 417 (1955). — [2] Pohl, H.: Aluminium (im Druck). — [3] Pohl, H.: Gießerei (im Druck). — [4] Pohl, H.: Metall **10**, 709 (1956); vgl. diese Z. **155**, 216 (1957).

Dr. H. Pohl, Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin-Dahlem, Unter den Eichen 87

Scottish Church College, Calcutta-6, India

Electro-Migration on Paper in the Separation of Ions

Part II

By

Hari Gopal Mukerjee

(Eingegangen am 15. November 1956)

In a previous communication[3], it was reported that following Durrum's technique, it was possible to study the migration rates and to separate and identify zinc and manganese ions from each other as well as from different binary, ternary and quaternary mixtures resulted from the elements Ni, Co, Ag, Pb, Hg, Cu, Bi and Cd.

Strain[4] separated tin group cations stabilized in 0.2 M tartaric acid by one way electromigration in 0.1 M lactic acid; in 0.05 M tartaric acid plus 0.1 M lactic acid and in many other organic solvents.

Strain and Sullivan[5] separated arsenic group cations by continuous process, arsenious and antimonous ions by discontinuous procedure but failed to locate stannous ions under the same conditions.

By applying the method of Durrum, Lederer and Ward[1] separated inorganic ions such as (1) Sb-Sn and (2) Hg-As-Cu in 1 N hydrochloric acid.

The object of this paper is to present an account of the study made on the migration rates of arsenic, antimony and tin ions, their separations from each other and also from different binary and ternary mixtures composed of the elements Ag, Pb, Hg, Cu, Bi, Cd, Zn, Co and Ni in presence of various electrolytes of different strengths.

As-Sb can be separated with electrolytes as sodium citrate, sodium potassium tartrate, sodium salt of ethylene-diamine-tetraacetic acid (EDTA), potassium iodide and phosphoric acid; As-Sn with sodium citrate; As-Ag with sodium potassium tartrate and sodium salt of EDTA; As-Pb with sodium citrate, tartaric acid, potassium iodide, ammonium thiocyanate, nitric acid, and potassium nitrate; As-Hg with sodium salt of EDTA, sodium nitrite, ammonium thiocyanate and potassium chloride; As-Cu with citric acid, tartaric acid, sodium potassium tartrate and nitric acid; As-Bi with sodium citrate, sodium potassium tartrate, sodium salt of EDTA, potassium sulphate, nitric acid and potassium nitrate; As-Cd with sodium citrate, nitric acid and sodium potassium tartrate; As-Fe with sodium citrate, phosphoric acid and sodium potassium tartrate; As-Zn with sodium citrate, potassium iodide, sodium nitrite. sodium potassium tartrate, ammonium thiocyanate, ammonium chloride, phosphoric acid, potassium sulphate and nitric acid; As-Co with sodium citrate, potassium iodide, ammonium chloride, phosphoric acid, nitric acid and potassium sulphate; As-Ni with sodium citrate, potassium iodide, ammonium chloride and sodium potassium tartrate.

Sb-Ag can be separated with electrolytes as citric acid, tartaric acid, sodium potassium tartrate, sodium salt of EDTA, phosphoric acid, oxalic acid and sulphuric acid; Sb-Pb with tartaric acid, sodium potassium tartrate, hydrochloric acid, and oxalic acid; Sb-Hg with sodium nitrite; Sb-Cu with hydrochloric acid, sodium citrate, sodium salt of EDTA, phosphoric acid, potassium nitrate and oxalic acid; Sb-Bi with ammonium chloride; Sb-Cd with potassium iodide, sodium carbonate, potassium nitrate and oxalic acid; Sb-Zn with sodium potassium tartrate, sodium nitrite, phosphoric acid, potassium nitrate and oxalic acid; Sb-Co with hydrochloric acid, sodium potassium tartrate, sodium nitrite, ammonium thiocyanate, potassium chloride, ammonium chloride, phosphoric acid, sulphuric acid and potassium nitrate; and Sb-Ni with hydrochloric acid, sodium potassium tartrate, potassium iodide, sodium nitrite, potassium chloride, ammonium chloride, sodium carbonate, sulphuric acid and potassium nitrate.

Sn-Sb can be electrochromatographically separated with potassium iodide and sodium salt of EDTA. Similar separations of Sn-Ag with ammonium chloride; Sn-Hg with ammonium chloride; Sn-Pb with tartaric acid, sodium nitrite and sodium potassium tartrate; Sn-Cu with potassium chloride, ammonium chloride, oxalic acid and potassium nitrate; Sn-Cd with potassium nitrate; Sn-Bi with hydrochloric acid; Sn-Co with ammonium chloride and potassium nitrate and Sn-Ni with hydrochloric acid have been done.

Arsenic ion moves towards cathode in sodium citrate, sodium salt of EDTA, sodium nitrite, potassium chloride, ammonium chloride and

phosphoric acid medium, in citric acid medium it moves towards anode. Antimony ion moves towards cathode in sodium nitrite, ammonium chloride and sodium carbonate medium, its movement is anionic in sodium citrate, citric acid and tartaric acid and sodium potassium tartrate medium, in all other mediums arsenic or antimony ion moves towards one or other of the electrodes or, does not move at all depending upon the cation to be separated from As or Sb ion.

Tin is cationic in hydrochloric acid, tartaric acid, EDTA, Na salt; sodium nitrite, potassium chloride and potassium nitrate; it is anionic in sodium potassium tartrate, oxalic acid and potassium iodide medium. In sodium citrate (0.1 N) medium Sn(ous) ion forms six different zones and in 1 N sodium citrate eight different zones, in ammonium chloride and in sodium potassium tartrate medium it forms more than one zone. STRAIN and SULLIVAN[5] also observed that Sn(ous) ion forms a large number of separate distinct zones in many electrolytes.

Spots of tin metal salts in two opposite directions are due to the formation of two species in the complexed solution and too many spots in the same direction are due to tailing from the original spot.

It has also been observed, as was observed by MILLER et al.[2], that Ag ion gives comet shaped spot and ferric ion is strongly adsorbed by the paper and observed migration is due to tailing from the original spot.

From individual migration rates of Ag, Pb, Hg, Cu, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Zn, Mn, Co and Ni in different electrolytes, the electrolytes are selected for the separation of the mixture. The selected electrolytes at times fail to separate the mixture.

Successful separations of cations with distinct separation zones from ternary mixtures of the type: As-Sb-Bi, As-Pb-Zn, As-Sb-Zn, As-Bi-Co, As-Cd-Co, As-Pb-Co, and As-Cd-Ni with 0.1 N sodium citrate; As-Sb-Sn with 0.5 N sodium citrate; As-Sb-Ag, As-Hg-Bi and Sb-Ag-Pb with sodium potassium tartrate; As-Hg-Bi with EDTA, Na salt; As-Hg-Zn with sodium nitrite; As-Hg-Pb and As-Hg-Zn with ammonium thiocyanate; Sb-Ag-Zn, Sb-Ag-Co and Sb-As-Co with phosphoric acid and As-Bi-Cd with nitric acid have been achieved.

Nitrates of arsenic from sodium arsenite acidifying with dilute nitric acid, tartrate of antimony and soluble tin salt prepared by dissolving tin slowly in H_2SO_4-HNO_3 mixture, are prepared for the preparation of mixture such as As-Ag, As-Pb, As-Hg, Sb-Ag, Sb-Pb, Sb-Hg, Sn-Ag and Sn-Hg; in all other cases chlorides of arsenic, antimony and tin are used for the preparation of the mixtures. Separation sequences of ions are given in Table 1 (p. 270).

In this table, the electrodes are indicated by the signs "+" and "—" and the starting point by ":". When the movements of the ions are towards cathode, they are shown on the left side of the starting point, when towards anode they are shown on the right side of the starting point. An ion which moves partly towards cathode and partly towards anode is included in the parenthesis.

Table 1

Separation sequences of ions in solution containing cations: Two	Three	Electrolytic solution
—Sn:Bi+; —Ni, Sn:+; —Co:(Sb)+; —Sb:Pb+; —Cu:Sb+; —Ni:(Sb)+.		0.1N Hydrochloric acid.
—As:Sb+; —As:Bi+; —As:Cd+; —As:Pb+; —(As):Zn+; —As:Ni+; —As:Co+; —As:Fe+; —Cu:Sb+.	—As:Bi, Sb+; —As:Pb, Zn+; —As:Zn, Sb+; —As:Bi, Co+; —(As):Cd, Co+; —As:Pb, Co+; —(As):Cd, Ni+.	0.1N Sodium citrate.
—Sn, As:Sn+.	—(As):Sn, Sb+.	0.5N Sodium citrate.
—Sn, As:Sn+; —As:Sb+.		1N Sodium citrate.
—Cu:As+; —Ag:Sb+.		0.1N Citric acid.
—Cu, As:+.		1N Citric acid.
—Cu, As:+; —Pb:(As)+; —Sn, Pb:+; —Ag:Sb+; —Pb:Sb+.		0.1N Tartaric acid.
—(As):Sb+; —Pb:Sn+; —Ag:As+; —(As):Cu+; —(As):Bi+; —(As):Cd+; —(As):Zn+; —:As, Ni+; —(As):Fe+; —Ag:Sb+; —(Pb):Sb+; —Zn:Sb+; —Ni:Sb+; —Co:Sb+.	—Ag:As, Sb+; —(Hg):As, Bi+; —Ag, (Pb):Sb+.	0.1N Sodium potassium tartrate.
—Sn, Sb:+; —As, Ag:+; —As:Hg+; —As:Bi+; —Ag:Sb+; —(Sb):Cu+.	—As:Bi, Hg+.	0.1N EDTA, Na salt.
—Cd, Sb:+; —Ni, Sb:+; —As:(Sb)+; —Sb:Sn+; —(Pb):As+; —Zn, As:+; —As:Ni+; —(As):Co+.		0.1N Potassium iodide.
—As, Hg:+; —Zn, As:+; —Pb, Sn:+; —Sb:Hg+; —Zn, Sb:+; —Ni, Sb:+; —Co, Sb:+.	—Zn, As:Hg+.	0.1N Sodium nitrite.
—(As):Hg+; —Pb, As:+; —Zn, As:+; —Co:(Sb)+.	—Pb, (As):Hg+; —Zn, (As):Hg+.	0.1N Ammonium thiocyanate.
—As:Hg+; —Cu, Sn:+; —Ni:(Sb)+; —Co, Sb:+.		0.1N Potassium chloride.
—Ag:Sb+; —Pb:Sb+; —Cu:Sb+; —Cd:Sb+; —Zn:(Sb)+; —Cu:Sn+.		0.1N Oxalic acid.
—Cd, Sb:+; —Ni, Sb:+.		0.1N Ammonium carbonate.
—Zn, As:+; —Ni, As:+; —Co, As:+; —Ni, Sb:+; —Co, Sb:+; —Sb:Bi+; —Sn, Ag:Sn+; —Sn:Sn, Hg+; —Cu, Sn:+; —Co, Sn:+.		0.1N Ammonium chloride.
—As, Sb:+; —Zn, As:+; —Co, As:+; —Fe, As:+; —Ag:Sb+; —Cu:(Sb)+; —Zn:(Sb)+; —Co:(Sb)+.	—Zn, Ag:Sb+; —Co, Ag, (Sb):+; —Co, As, (Sb):+.	0.1N Phosphoric acid.
—Ag:(Sb)+; —Ni:(Sb)+; —Co:(Sb)+.		0.1N Sulphuric acid.
—Bi:As+; —Zn, As:+; —Co, (As):+.		0.1N Potassium sulphate.

Table 1 (Continuation)

Separation sequences of ions in solution containing cations: Two	Three	Electrolytic solution
—Cu, As:+; —Bi, As:+; —Cd, As:+; —Pb, As:+; —Zn, As:+; —Co, (As):+.	—Cd, Bi, As:+.	0.1 N Nitric acid.
—Bi:(As)+; —Pb:(As)+; —Zn:(Sb)+; —Co:(Sb)+; —Cd, Sn:+; —Cu, Sn:+; —Co, Sn:+; —Cu, Sb:+; —Sb, Cd:+; —Ni, Sb:+.		0.1 N Potassium nitrate.

Summary

A study of the migration sequences of As, Sb and Sn ions, their separation from each other and from other ions such as Ag, Pb, Hg, Cu, Bi, Cd, Zn, Co and Ni in presence of various electrolytes of different strengths have been made. Successful electrophoretic separation of the mixtures of the type As-Sb-Sn, As-Sb-Ag, As-Hg-Bi, Sb-Ag-Pb, As-Sb-Bi, As-Hg-Pb, As-Sb-Co and As-Bi-Cd have also been achieved. Tin metal salt forms a number of distinct bands when electrophorised.

References

[1] Lederer, M. and F. L. Ward: Austral. J. Sci. **13**, 114 (1951); cf. Z. anal. Chem. **138**, 387 (1953). — [2] Miller, J., W. F. Pickering and F. L. Ward: Anal. chim. Acta **14**, 538 (1956). — [3] Mukerjee, H. G.: Z. anal. Chem. **154**, 344 (1957). — [4] Strain, H. H.: Analyt. Chemistry **24**, 356 (1952); cf. Z. anal. Chem. **137**, 447 (1952/53). — [5] Strain, H. H., and J. C. Sullivan: Analyt. Chemistry **23**, 816 (1951); cf. Z. anal. Chem. **136**, 139 (1952).

Prof. H. G. Mukerjee, M. Sc., 3 Lake Place, Calcutta-29, India

---

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Spektralanalyse. I. A. Kovalev[1] behandelt die *Methode und die theoretischen Grundlagen einer Spektralanalyse nach Linien, die in verschiedenen Gebieten des Spektrums liegen.* Die moderne Spektralanalyse gründet sich auf die Messung der Schwärzungsdifferenz spektral naheliegender Linien, für welche die Formel von B. A. Lomakin[2] gilt. Sie ist für weiter voneinander abliegende Linien nicht ohne weiteres verwendbar, da die Kontraständerungen der Photoplatte für verschiedene Wellenlängen nicht parallel ansteigen und zudem die Inhomogenität der Photoemulsion mitspielt. Für solche Vergleiche wird nun ein rechnerisches Verfahren angegeben, das am Beispiel der Bestimmung von Kalium und Natrium erläutert wird.

[1] Ž. anal. Chim. **11**, 123—128 (1956) [Russisch]. Allunions Forschungswiss. u. Konstrukteur-Inst. für chem. Maschinenbau, Zweigstelle Charkow.

[2] Z. anorg. allg. Chem. **187**, 1, 75 (1930); vgl. diese Z. **91**, 285 (1933).

Es werden die Schwärzungen der Linien K 4044,1 und Na 3302,3 Å mit den Linien Cu 4022,7 und 3290,5 Å verglichen. Aus dem Gang der Schwärzungsintensität der beiden Cu-Linien wird die Kontrastwandlung in den beiden Gebieten 4000 und 3300 Å ermittelt, daraus errechnet sich der zusätzliche Korrekturfaktor für den in beiden Gebieten unterschiedlichen Kontrastan- oder -abstieg. Um auch die Inhomogenität der Photoplatten zu eliminieren, müssen mehrere Vergleichsmessungen durchgeführt und der Mittelwert entnommen werden. Es gelang K und Na in Konzentrationen ab 0,006 g K und 0,0005 g Na/ml beim Verhältnis von 1 bis 40 Gew.-Teilen Kalium auf 1 Teil Natrium befriedigend zu bestimmen.

A. v. Wilpert

Automatische Untergrundkorrektur an einem Mehrfachkanal-Flammenphotometer. M. Margoshes und B. L. Vallee[1] haben an ihrem bereits früher[2] beschriebenen Mehrfachkanal-Flammenphotometer, bei dem für jede zu messende Linie ein spezieller Multiplier mit Auswertekanal montiert ist, neben den Analysenlinien gesonderte Austrittsspalte mit Multiplier angeordnet, die gleichzeitig mit der Intensitätsmessung an der Linie an den benachbarten Stellen den Untergrund messen. An beide Multiplier ist je ein Gleichspannungsverstärker angeschlossen, deren negative Ausgangsklemmen miteinander verbunden sind, während die beiden positiven Klemmen über ein Mikroamperemeter kurzgeschlossen sind. Durch diese Schaltung wird vom Meßinstrument direkt die Differenz zwischen der Intensität der Linie mit ihrem überlagerten Untergrund und dem Untergrund allein angezeigt. Einmal täglich müssen die beiden Multiplier durch Veränderung der Dynodenspannung so abgeglichen werden, daß sie für die betreffende Wellenlänge die gleiche Empfindlichkeit haben. Dieser Abgleich kann leicht geschehen, wenn das durch die enthaltenen Fremd-Ionen verunreinigte Lösungsmittel, das das nachzuweisende Element nicht enthält, verdampft wird. Im speziellen Fall des Calciums ist es wegen der benachbarten Natriumdoppellinien notwendig, den Untergrund auf beiden Seiten der Calciumlinie 5498 Å zu messen und zu mitteln. Das wird so gelöst, daß zu beiden Seiten der Analysenlinien Untergrundspalte aufgestellt werden und das Licht, das durch diese beiden Spalte tritt, durch Spiegel auf einen gemeinsamen Multiplier geleitet wird, dessen Empfindlichkeit halb so groß gewählt wird wie die des Analysenmultipliers. Mit diesem Gerät haben die Verff. den *Einfluß von Natrium auf Calcium, von Natrium, Calcium bzw. Kalium auf Strontium* und von *Kalium auf Calcium* untersucht. Die Vorteile der Apparatur sind offensichtlich, wenn man bedenkt, daß hier der tatsächlich jeweils während der Messung vorhandene Untergrund korrigiert wird und nicht ein zu einem anderen Zeitpunkt ermittelter Mittelwert. Dies ist besonders ausschlaggebend, wenn die Untergrundintensität wesentlich größer ist als die Intensität der Analysenlinie. Die Verff. geben an, daß mit der automatischen Korrektur mit einem relativen Fehler von 5% noch gemessen werden kann, wenn der Untergrund zehnmal so stark ist wie die Linienintensität. Wird unter diesen Verhältnissen die Korrektur in der bisher üblichen Weise durchgeführt, so ergeben sich Streuungen bis zu 100% relativ. Für sehr ungünstige Verhältnisse Untergrund zur Linie ist selbstverständlich auch die von den Verff. beschriebene Apparatur durch das Rauschen des Multipliers begrenzt.

F. Rosendahl

Papierchromatographie. R. Serzisko und M. Schieritz[3] beschreiben einen *Eluierapparat*, mit dem 16 Papierstreifen gleichzeitig in 15—70 min quantitativ

[1] Analyt. Chemistry 28, 1066—1069 (1956). Harvard Medical School, and Peter Bent Brigham Hospital, Boston, Mass. (USA).

[2] Vallee, B. L., and M. Margoshes: Analyt. Chemistry 28, 175, 180 (1956); vgl. diese Z. 153, 114, 115 (1956).

[3] Chem. Techn. 8, 207—210 (1956). Inst. Ernähr.-Forsch. Potsdam-Rehbrücke.

eluiert werden können. Auf einem Holzkasten befindet sich die Vorratsflasche für die Eluierflüssigkeit, die über Rohrleitungen in zwei darunter stehende Eluierwannen fließt. Diese Wannen haben am Boden Schlitze, in die die getrockneten Chromatogramme gesteckt werden. Unter die zugespitzten Enden der Papierstreifen werden die Meßkölbchen als Auffanggefäße für die abtropfende Lösung gestellt. G. Denk

Säulenchromatographie. N. Grubhofer[1] beschreibt *zwei nach dem Zeitprinzip kontinuierlich arbeitende Fraktionssammler.* — Der erste Sammler besteht aus einer Reihe von Auffanggefäßen (Reagensgläsern), die unter der chromatographischen Säule vorbeigezogen werden. Die Reagensgläser werden in einem Wagen aufgestellt, der aus einer Rinne von Hartholzbrettchen besteht, die mit Schaumgummi ausgelegt ist. Die Rinne hat einfache Holzrollen als Räder. Die Reagensgläser sind an den Rändern mit Schnäbeln und Ausnehmungen versehen, so daß beim Aufstellen im Wagen der Schnabel des einen Glases in die Ausnehmung des nächsten ragen kann. So wird vermieden, daß Flüssigkeit zwischen die Röhrchen tropft. Der Transport des Wagens erfolgt durch einen Küchenwecker, über dessen Aufwindehebel Stufenscheiben gesteckt werden. Je nach Größe der Scheibe wird die zum Wagen führende Schnur (Angelsehne) schneller oder langsamer aufgewickelt. Auf diese Weise kann die gewünschte Geschwindigkeit eingestellt werden. Die Genauigkeit der Fraktionen beträgt etwa 10—20%, was für präparative Arbeiten oft ausreicht. — Beim zweiten Fraktionssammler tropft das Eluat aus der Säule auf einen langsam bewegten Filtrierpapierstreifen (16 mm breit, 50 m lang), aus dem es herausgewaschen oder auf dem es bestimmt werden kann. Das Papier läuft unter der Säule durch eine geheizte Kammer, aus der Luft und Lösungsmitteldämpfe mit einer Gasballastpumpe abgesaugt werden. Vor die Pumpe sind eine Kühlschlange und ein Kohleabsorptionsturm geschaltet. Zum Aufwickeln des Papierstreifens dient eine Rolle, die über einen schweren, mit Tischtennisgummi beklebten Eisenring angetrieben wird. Der Ring überträgt als Reibrad die Kraft von einer Antriebsrolle. Dadurch erfolgt der Papiervorschub stets gleichmäßig. Da mehrere Säulen nebeneinander aufgestellt werden können (beim beschriebenen Gerät laufen 8 Rollen gleichzeitig), eignet sich das Gerät gut für Serienbestimmungen. K. Machner

Einen automatischen Fraktionssammler für die chromatographische Analyse beschreiben J. Stadhouders, H. Mulder und A. G. van Capelleveen[2]. Der Sammler arbeitet auf der Grundlage des gleichen Volumens, d. h. die einzelnen Sammelröhrchen werden unabhängig von der Zulaufgeschwindigkeit erst dann weitergerückt, wenn ein bestimmtes vorgegebenes Volumen erreicht ist. Das 24 Gläser fassende kreisförmig angeordnete Gestell wird durch einen Lichtstrahl schräg angestrahlt, so daß bei Erreichen eines bestimmten Volumens der Lichtstrahl durch den Meniscus abgelenkt wird. Durch die Unterbrechung des Photostroms einer in Richtung des Lichtstrahls angebrachten Photozelle wird über ein elektronisches Gerät ein Relais betätigt, welches das Weiterrücken des Gestells auslöst. Abbildungen und Schaltschema sind im Original enthalten. L. Acker

Earl J. Roberts und A. Mason[3] haben ein Gerät entwickelt, mit dem in der *Verteilungschromatographie* automatisch mit Lösungsmitteln steigender Polarität eluiert werden kann und mit dem auch an Wasser gesättigte Lösungsmittel verwendet werden können. Das in verschiedene, 60 mm hohe Segmente geteilte Rohr

[1] Chemie-Ing.-Techn. **28**, 119—120 (1956). Inst. Virusforsch. Heidelberg.

[2] Nederl. Melk- en Zuiveltijdschr. **10**, 60—63 (1956).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 1063—1064 (1956). Southern Regional Res. Lab., New Orleans, La., USA.

(640 mm lang, 51 mm Durchmesser) wird bei geschlossenem Hahn *B* (Abb. 1) zunächst in der untersten Kammer mit dem unpolaren Eluiermittel (100 ml) beschickt. Die Kammer wird mit Kugelschliffstopfen am Seitenarm verschlossen. Nacheinander werden dann die folgenden Kammern mit Lösungsmittelgemischen (je 100 ml) beschickt, die beispielsweise um je 5% steigende Gehalte an polarem Eluiermittel enthalten. Schließlich wird das Rohr mit dem Kugelschliff *C* auf die Säule aufgesetzt. Nach Öffnen von *B* erfolgt Elution mit steigender Polarität des Elutionsmittels, da laufend höher polares Lösungsmittel durch die zentralen 1 mm weiten Löcher nachströmt. Die Eluiergeschwindigkeit kann durch Druckaufgabe bei *A* geregelt werden. Die Säule kann unabhängig vom Aufsatz über *D* unter Druck gesetzt werden. Die Zusammensetzung des Lösungsmittels bei *B* und ihre Änderung mit der Zeit kann durch entsprechende Verteilung der Gemische in den Kammern geregelt werden. K. Cruse

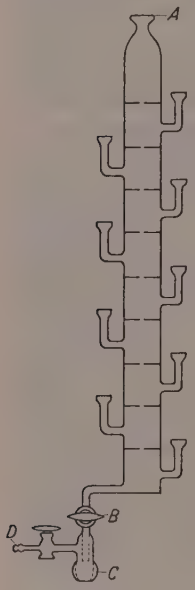


Abb. 1. Gerät zur Elution mit Lösungsmitteln automatisch steigender Polarität nach Roberts u. Mason

Verdrängungsadsorption. S.-G. Blohm und G. Widmark[1] beschreiben die *Mikroanalyse von Terpengemischen durch Verdrängungsadsorption* („Sorption"), wobei sie das zuerst von B. J. Mair[2] mitgeteilte und später von S.-G. Blohm[3] in den Mikromaßstab übertragene Verfahren zur Analyse von Flüssigkeiten durch Verdrängungsadsorption verwenden. Durch Refraktionsmessung der in Fraktionen aufgespaltenen Probe lassen sich charakteristische „Sorptiogramme" gewinnen. Die theoretischen Grundlagen der Kurvengestalt von „Sorptiogrammen" werden diskutiert. — *Experimentelles.* Um die allgemeine Gültigkeit eines „Sorptiogrammes" zu erhöhen, wird vorgeschlagen, die von S.-G. Blohm[4] und G. Widmark[5] bereits erprobte Versuchsanordnung allgemein zu benützen. In einer 250 mm hohen Säule vom Innendurchmesser 1,4 mm, mit Silicagel (Davison 22-08-x 1926, 200 mesh, 2 Std bei 140° C aktiviert) gefüllt, werden 40,0 μl der Probe unter Stickstoffüberdruck von 99,6%igem Äthylalkohol verdrängt. Es lassen sich mit Hilfe von Capillaren 7 unverdünnte Fraktionen von je 5 μl abnehmen. Man bestimmt die Brechungsexponenten der einzelnen Fraktionen und wertet das „Sorptiogramm" entweder graphisch aus oder versieht die Brechungsexponenten mit dem Fraktionsindex. Eine Analyse läßt sich in 20 min durchführen. Bedingung ist jedoch, daß die zu analysierende Substanz weniger hydrophil als Äthanol, nicht zu viscos ist und während der Sorption keine chemische Veränderung erleidet. Für Trennsäulen ohne Kühlung soll der Siedepunkt über 40° C liegen. Bei den im Mikromaßstab analysierten Terpenkohlenwasserstoffen konnte keine chemische Veränderung (Isomerisation) beobachtet werden. — *Theoretisches.* Falls sich zwei Flüssigkeiten im „Sorptionsgleichgewicht" befinden, wird entweder 1. eine

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 184—190; Univ. Stockholm (Schweden).
[2] J. Res. Nation. Bur. Standards **34**, 435 (1945).
[3] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 322 (1950).
[4] Ark. Kemi **B 6**, 30, 317 (1953).
[5] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **9**, (1955) (im Druck).

Komponente über den gesamten Konzentrationsbereich oder 2. nur über einen Abschnitt bevorzugt adsorbiert. Stellt man die Konzentration als Funktion der Menge an bevorzugt adsorbierter Flüssigkeit je Adsorbensmenge dar, so erhält man für den 1. Fall eine U-förmige, für den 2. Fall eine S-förmige Isotherme. U-förmige Isothermen gestatten in jedem Fall eine vollständige Trennung. Die Trennmöglichkeiten bei S-förmigen Isothermen sind von den anfänglichen Konzentrationen abhängig. Ähnlich den azeotropen Gemischen lassen sich Proben, deren Zusammensetzung dem Wendepunkt einer S-förmigen Isotherme entspricht, nicht auftrennen, so daß Homogenität aller Fraktionen, nicht in allen Fällen Reinheit der Probe bedeutet. — *Sorptiogramme der Terpenmischungen.* Untersuchungen an binären Gemischen von Δ^3-Karen, α-Pinen und β-Pinen zeigten, daß α-Pinen und Δ^3-Karen eine U-förmige Isotherme besitzen, wobei Δ^3-Karen bevorzugt adsorbiert wird. Das gleiche trifft für α-Pinen und β-Pinen, mit β-Pinen als bevorzugt adsorbierter Substanz zu. Das System Δ^3-Karen und β-Pinen scheint eine S-förmige Isotherme zu besitzen, da bei geringen β-Pinenkonzentrationen keine Trennung möglich ist. In 50%iger Konzentration werden in dieser Reihenfolge bevorzugt adsorbiert: Δ^3-Karen, β-Pinen und α-Pinen. K. Gassner

Radiochemische Methoden in der Analyse. M. J. Cabell und A. A. Smales[1] geben einen kurzen Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten von Radionukliden in der analytischen Chemie. Sie gehen dabei auf die bekannten Analysenmethoden, wie z. B. die radiometrische Korrektur, die Verdünnungs- und Aktivierungsanalyse ein. Auf die Bestimmung von Elementen, welche eine natürliche Radioaktivität besitzen (z. B. Kalium), wird ebenfalls hingewiesen. Ein kurzer Abschnitt behandelt die bei diesen Methoden auftretenden Fehler. (24 Literaturzitate.)

H. Götte[2] beschreibt eingehend die vier möglichen Verfahren der *radiochemischen Analyse*: Hevesy-Paneth-Analyse, Radiometrische Korrektur, Verdünnungsanalyse und Aktivierungsanalyse. Diese Methoden besitzen gegenüber den bekannten Verfahren der analytischen Chemie große Vorteile, da sie im allgemeinen wesentlich empfindlicher und spezifischer sind. So liegen z. B. bei der Aktivierungsanalyse für einen großen Teil der Elemente die Bestimmungsgrenzen unter 10^{-10} g. Während sich die Aktivierungsanalyse jedoch praktisch vollkommen auf anorganische Ionen beschränkt, sind die übrigen drei Verfahren auch in der organischen Chemie schon vielfach mit großem Erfolg angewandt worden. Bis auf die Verdünnungsanalyse eignen sie sich jedoch nur schlecht zu Routine-Analysen. Man wird deshalb radiometrische Bestimmungsverfahren im allgemeinen nur zur Lösung von schwierigen Einzelproblemen heranziehen. H. Münzel

Untersuchungen über die Abtrennung von Spaltprodukten. T. Shiokawa und M. Yagi[3] entwickeln eine Methode zur Darstellung von trägerfreiem Spalt-Caesium, die auf der Ähnlichkeit der Ammonium- und Cs-Ionen beruht. Zunächst fällen die Autoren in einer Lösung, in der langgelagerte Spaltprodukte enthalten sind, Caesium zusammen mit Ammoniumphosphowolframat, lösen dieses in Säure und entfernen durch Fällen mit La-Hydroxyd verschiedene Verunreinigungen. Zuletzt wird das Cs mit $(NH_4)_2PtCl_6$ ausgefällt, die Verbindung bei 600°C zersetzt und das Cs mit HCl aufgenommen.

[1] Research (London) **9**, 214—219 (1956). Atom. Energy Res. Establ., Harwell, Didcot, Berks. (England).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 27—42. Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz.

[3] Jap. Analyst **5**, 220—221 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Shizuoka (Japan).

T. Kambara[1] untersucht die Destillation von trägerfreiem Ruthenium aus einer $K_2Cr_2O_7$-H_2SO_4-Lösung und findet, daß die erhaltene Ausbeute mit der der von D. N. Hume[2] entwickelten $KMnO_4$-Methode vergleichbar ist. Als Vorteile werden angegeben: Bessere Erkennung des Endpunktes der Destillation, kürzere Destillationszeit und kleinere Mengen an Verunreinigungen im Destillat. H. Münzel

Qualitative Analyse. C. J. van Nieuwenburg[3] gibt einen Überblick über die Entwicklung und den gegenwärtigen Stand der qualitativen Analyse: Makroanalyse, mikroskopische Analyse, Tüpfelanalyse, Spurenanalyse, Analyse seltener Stoffe, Chromatographie, Spektrographie. Die Bedeutung der Makroanalyse mit dem H_2S-Trennungsgang für den Unterricht an Universitäten wird gegenüber der Bedeutung der Mikroanalyse mit 20 mg Substanz, die ein sauberes Arbeiten lehrt, erwogen. Das Fehlen theoretischer Grundlagen in der analytischen Chemie wird bedauert. Als Ziel für Untersuchungen der qualitativen Analyse sollen Farbreaktionen zwischen anorganischen und organischen Stoffen nicht nur zum Nachweis der anorganischen Stoffe sondern auch zum Nachweis organischer Gruppen herangezogen werden. Die Bedeutung der Spektralanalyse für die moderne qualitative Analyse und Spurenanalyse wird besonders hervorgehoben. Hildegard Pluskal

In einer Übersicht über die systematischen Trennungsgänge in der qualitativen Analyse der Kationen bespricht H. Weisz[4] die Grundlagen der zahlreichen im Laufe der Zeit vorgeschlagenen Analysenschemen mit und ohne Sulfidfällung. Unter den sulfidfreien Trennungsgängen wird besonders auf das Verfahren von Ph. W. West, M. M. Vick und A. L. le Rosen[5] hingewiesen, das unter Zuhilfenahme von Benzoat als Gruppenreagens durchgeführt wird. Schließlich werden die Versuche behandelt, die Säulen- oder Papierchromatographie sowie Extraktionsverfahren in den systematischen Analysengang einzubauen. A. Kurtenacker

Verwendung des Ringofens nach Weisz in der elektrographischen Analyse. Nach W. I. Stephen[6] eignet sich die Kombination der Ringofenmethode nach H. Weisz[7] mit den üblichen elektrographischen Verfahren[8] — von W. I. Stephen[6] als *Elektro-Ringofennachweis* oder als *Elektro-Ringcolorimetrie* bezeichnet — für die schnelle *qualitative* bzw. *halbquantitative Analyse verschiedener einfacher Legierungen* (mit Kupfer, Nickel und Eisen als Grundmetall). Das elektrolytische Auflösen von Metallen hat gegenüber dem chemischen mehrere Vorteile. Man vermeidet konzentrierte Säuren. Der Angriff ist einerseits stärker, andererseits nicht destruktiv, lokalisiert und kontrolliert. — Die *Apparatur* besteht aus einer Anode aus rostfreiem Stahl, die mit dem Pluspol einer 3 V-Trockenbatterie verbunden ist, und aus einer in einem Zylinder aus nichtleitendem Material federnd eingesetzten

[1] Jap. Analyst **5**, 222—224 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Shizuoka (Japan).

[2] Report cc—1050, 8. Nov. 1943; D. N. Hume: Radiochemical Studies: The Fission Products Book 3, S. 1557.

[3] Analyst **81**, 450—455 (1956). Techn. Hochsch., Delft (Holland).

[4] J. chem. Educat. **33**, 334—338 (1956). Techn. Hochsch. Wien.

[5] Qualitative Analysis and Analytical Chemical Separations, The MacMillan Co., New York 1953.

[6] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1531–1539. Univ. Edgbaston, Birmingham (England).

[7] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 140, 376, 460, 785; vgl. diese Z. **145**, 31, 32 (1955); **148**, 146 (1955/56).

[8] Fritz, H.: diese Z. **78**, 418 (1929); Glazunov, A.: Chim. et Ind., Nr. 2, b **1929**, 425; vgl. diese Z. **83**, 136 (1931).

Al-Kathode (etwa 6 mm ∅), die ein Stück aus dem Zylinder herausragt und beim Aufpressen des Zylinders (s. unten) einen Kontakt schließt. Die Stromstärke wird mit einem in den Stromkreis geschalteten Widerstand auf maximal 50 Milliamp. eingestellt und während der Elektrolyse mit einem Milliamperemeter gemessen. — *Elektro-Ringofennachweis. Reine Metalle.* Man taucht ein Whatman-Papier (Nr. 41, 9 mm ∅) in einen geeigneten Elektrolyten (z. B. Natriumnitrat- oder Natriumchloridlösung), entfernt die überschüssige Flüssigkeit mit Löschpapier, legt das feuchte Scheibchen auf die gereinigte Oberfläche des zu untersuchenden Metalls, preßt die Kathode auf das Scheibchen und schließt den Stromkreis für 3–5 sec, indem man die Metallprobe mit der Stahlanode berührt. Dann wird das Scheibchen sorgfältig von der Metalloberfläche abgehoben, sein Inhalt in ein Whatman-Filterpapier (Nr. 40; 5,5 cm ∅) ausgewaschen und — je nach Art des Metalls — in der von Weisz[1] angegebenen Weise weiterbehandelt. Die Methode ist besonders für die Identifikation dünner metallischer Überzüge geeignet, da ein Angriff des Grundmaterials unterbleibt. Der Nachweis von Metallen in *Legierungen* wird auf die gleiche Weise durchgeführt. — *Elektro-Ringcolorimetrie. Halbquantitative Analyse von Legierungen.* Das Auflösen der Legierung erfolgt wie bereits beschrieben. Man fertigt 3 Elektrogramme bei konstanter Stromstärke aber mit verschiedener Elektrolysendauer an und vergleicht die nach der Ringofenmethode erhaltenen Färbungen mit den aus Standardlösungen erhaltenen (um optimale Bedingungen zu finden, ist es unter Umständen nötig, zuvor ein oder zwei qualitative Analysen auszuführen). Voraussetzung für das Gelingen der Bestimmung ist, daß jedes Element der Legierung während der Elektrolyse mit solcher Geschwindigkeit in Lösung geht, daß die durch Analyse gefundenen Mengen proportional den ursprünglich in der Legierung vorhandenen sind. Wie experimentell festgestellt wurde, trifft dies für die untersuchten Legierungen zu. — *Berechnung des Prozentgehaltes*, am Beispiel einer Fe/Ni-Legierung erläutert: Die gesamte elektrolysierte Menge Fe entspricht z. B. 16 Tropfen einer Eisen-Standardlösung; die gesamte elektrolysierte Menge Ni entspricht z. B. 11 Tropfen einer Nickel-Standardlösung gleicher Konzentration. Daher entspricht die gesamte elektrolysierte Menge Legierung 27 Tropfen einer Fe/Ni-Mischlösung, die Fe:Ni = 16:11 enthält. Die Legierung setzt sich somit aus (16.100)/27% Fe und (11.100)/27% Ni zusammen.

In einer weiteren Mitteilung dehnt W. I. Stephen[2] die Ringcolorimetrie nach H. Weisz auf die *halbquantitative Analyse von Aluminium, Beryllium, Cadmium, Magnesium, Kalium* und *Zink* aus. Die Analyse einer Lösung beansprucht samt Herstellung der Standardskala etwa 1 Std. Die erreichte Genauigkeit liegt in mehreren Fällen innerhalb der von Weisz für die Methode angegebenen Grenzen von ± 5%. — Als Reagentien werden verwendet: für Al der rote Alizarin S- oder der violette Chinalizarin-Lack; für Be Chinalizarin; für Cd Schwefelwasserstoff mit anschließender Umwandlung von gelbem CdS in schwarzes Silbersulfid; für Mg Chinalizarin; für K Hexanitrodiphenylamin oder Tetraphenylbornatrium; für Zn Hexacyanoferrat(III) und 3,3′-Dimethylnaphthidin. — *Herstellung der Standardskalen. Aluminium.* Man bringt 1 Tropfen (etwa 1,5 µl) $AlCl_3$-Lösung mit 0,1 mg Al/ml in die Mitte eines Whatman-Papiers (Nr. 40; 5,5 cm ∅), verwandelt auf dem Ringofen mittels 0,1 n Salzsäure den Tüpfelfleck in eine Ringzone, taucht das getrocknete Papier in eine 0,1%ige Lösung von Alizarin S oder Chinalizarin in 2 n wäßrigem Ammoniak, wäscht gut in Wasser aus, behandelt mit 1 n Essigsäurelösung, wäscht neuerlich aus und trocknet im warmen Luftstrom. Man wiederholt die Prozedur mit 2, 4, 6, 8 und 10 Tropfen $AlCl_3$-Lösung. — *Beryllium.* Die Her-

[1] Vgl. Fußnote [7] S. 276.

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1540—1543.

stellung der Standardskala erfolgt wie bei Al. Die Ringzonen entwickelt man durch Eintauchen der Papiere in eine Lösung von 0,05 g Chinalizarin in 100 ml 0,1 n Natronlauge und behandelt anschließend wie bei Al. — *Cadmium.* Die Cd-Skala (0,1 mg Cd/ml) erhält man in der von Weisz für Kupfer beschriebenen Weise. — *Magnesium.* Der blaue Chinalizarinlack wird, wie bei Beryllium angegeben, entwickelt. — *Kalium.* Das zwar weniger empfindliche Hexanitrodiphenylamin ist für quantitative Bestimmungen dem Tetraphenylbornatrium vorzuziehen. Eine KCl-Lösung mit 0,3 mg K/ml dient zur Herstellung der Standardskala. Die Papiere werden in eine 1%ige wäßrige Lösung von Hexanitrodiphenylaminnatrium getaucht, mit Wasser gewaschen, in 0,1 n Salpetersäure gebadet, neuerlich gewaschen und getrocknet. — *Zink.* Die mit $ZnCl_2$-Lösung (0,1 mg Zn/ml) erhaltenen Ringzonen behandelt man mit einer 1%igen wäßrigen Kaliumferricyanidlösung und das gebildete Zinkcyanoferrat(III) mit einer gesätt. Lösung von 3,3′-Dimethylnaphthidin in 1 n Salzsäure; dann wird mit dest. Wasser gewaschen und getrocknet. Im Gegensatz zu den übrigen Skalen kann man die Zn-Skala nur am Tage der Herstellung verwenden. Ringzonen unbekannter Konzentrationen entwickelt man in gleicher Weise. Nelly Konopik

Thermometrische Titration. H. J. Keily und D. N. Hume[1] leiten zu dem früher veröffentlichten Verfahren der thermometrischen Titration[2] die mathematischen Gleichungen für die Beziehung zwischen der Temperaturänderung und dem Volumen der zugefügten Maßflüssigkeit ab. Weiter wird gezeigt, wie man die Reaktionswärme, die Lösungswärme und die Verdünnungswärme aus den Titrationsergebnissen bestimmen kann. A. Kurtenacker

Gasanalyse. J. K. Foreman[3] verwendet zur *Mikrobestimmung von Kohlendioxyd, Sauerstoff, Kohlenmonoxyd und Wasserstoff* die Methode von W. B. Price und L. B. Woods[4], die ursprünglich von A. Krogh[5] entwickelt wurde. Eine Blase des zu untersuchenden Gases wird in Glycerin eingebettet und unter einem Deckglas mit dem Mikroskop betrachtet. Man mißt die Veränderung des Blasendurchmessers nach Eintauchen in geeignete Reagentien; dies wird mit Hilfe von blasenförmigen Capillarpipetten bewerkstelligt. Der Überschuß an Reagens wird mit Glycerin weggewaschen, da sonst beim Beobachten der Blase Differenzen in der Viscosität auftreten. Die Ausführung wurde bereits früher[4] beschrieben. Das benutzte Glycerin p. a. wird vor Gebrauch auf 150—200°C erhitzt und im Exsiccator aufbewahrt. Als Absorbentien dienen folgende Lösungen: für *Kohlendioxyd*: 10%ige Lösung von KOH in Glycerin; für *Sauerstoff*: eine 5%ige Lösung von Pyrogallol in 12n Natronlauge oder eine 0,7%ige Lösung von Natriumdithionit in 4n Natronlauge. Für *Kohlenmonoxyd*: ammoniakalische Kupfer(I)-chloridlösung, hergestellt aus 20 g frisch gefälltem CuCl in 100 ml 6n NH_4OH-Lösung, die 0,5n an Ammoniumchlorid ist. Für *Wasserstoff*: eine 1,4%ige kolloidale Lösung von Palladium in gesättigter Natriumpikratlösung mit Protalbinsäure als Schutzkolloid. — Bei der Analyse ist die bekannte Reihenfolge der Absorptionen einzuhalten, und zwar: Kohlendioxyd, Sauerstoff, Kohlenmonoxyd, Wasserstoff. Kohlendioxyd löst sich in meßbarer Menge in Glycerin. Bei genauen Messungen muß man daher auf die ursprüngliche Größe der Blase im Moment des Eintauchens in Glycerin extra-

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1294–1297 (1956). Inst. Technol., Cambridge, Mass. (USA).

[2] Linde, H. W., L. B. Rogers and D. N. Hume: Analyt. Chemistry **25**, 404 (1953); vgl. diese Z. **142**, 65 (1954).

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1481—1487. U. K. Atomic Energy Authority (Industrial Group), Windscale Works, Calderbridge, Cumberland (England).

[4] Analyst **69**, 117 (1944).

[5] Skand. Arch. Physiol. **20**, 279 (1908); vgl. diese Z. **57**, 121 (1918).

polieren. Bei nicht zu langer Analysendauer (5 min) genügt lineare Extrapolation. Die Löslichkeit von Wasserstoff und Kohlenmonoxyd in Glycerin kann während dieser Zeit vernachlässigt werden. Für die H_2-Bestimmung muß beachtet werden, daß Wasserstoff eine merkliche Löslichkeit in den für die Bestimmung der anderen Gase benutzten Absorbentien besitzt; diese Löslichkeit steigt linear mit der Zeit. Man trägt dieser Tatsache Rechnung, indem man die Gasblase zweimal für eine bestimmte Zeitdauer in das Absorbens eintaucht. Die chemische Reaktion mit dem zu bestimmenden Bestandteil ist innerhalb der 1. Periode (2 min) vollständig. Während des 2. Eintauchens wird die Löslichkeit des Wasserstoffs ermittelt. Diese Art der Korrektur ergibt richtigere Werte als eine Eichkurve, da die Löslichkeit des Wasserstoffs mit der Zusammensetzung des Gases etwas variiert. Die Fehler der Methode liegen innerhalb der Meßfehler, die beim Ablesen des Blasendurchmessers gemacht werden. Die Gesamtdauer der Bestimmung beträgt bei 4 Komponenten 1 Std. Aus den mitgeteilten Analysenergebnissen geht hervor, daß die gefundenen korrigierten Werte von den ursprünglich vorhandenen Mengen im allgemeinen um nicht mehr als 1% absolut abweichen. Barbara Grüttner

Für die Analyse gasförmiger organischer Substanzmischungen schlagen Ch. M. Drew, J. R. McNesby, S. R. Smith und A. S. Gordon[1] die *Dampfphasenchromatographie* und die *massenspektrometrische Analyse der Fraktionen* vor. Mit dieser Kombination gelingt die Analyse von Gemischen, bei denen weder die Chromatographie noch die Massenspektrometrie allein zum Ziele führen. Zur Chromatographie wurden Dampf-flüssig- und Dampf-fest-Systeme benutzt. Beispielsweise wurde eine Mischung aus 5 isomeren Hexanen in 4 Fraktionen zerlegt. Eine enthielt 2,3-Dimethylbutan und 2-Methylpentan, während die anderen 3 Fraktionen nur aus je einer reinen Komponente bestanden. Zu dieser Zerlegung wurde eine mit Paraffinöl getränkte Celite-Säule benutzt. Als Treibgas diente Helium. Zur Ausführung einer Analyse werden 0,05 ml benötigt. In ähnlicher Art konnten die Bestandteile in einem Gemisch von Propylen, Methylacetylen (Propin) und Propadien (Allen) bestimmt werden. Wegen den genauen Angaben über die Apparatur und die Arbeitsweise sei auf das Original verwiesen. J. Rasch

Über die maßanalytische Bestimmung einiger organischer Verbindungen mit Chloramin T-lösung berichten A. Berka und J. Zýka[2]. In kaliumbromidhaltiger salzsaurer Lösung können durch direkte Titration bei potentiometrischer Endpunktsbestimmung mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden *Thioharnstoff(I)* und die Hydrazinderivate *p-Nitrophenylhydrazin(II)*, *2,4-Dinitrophenylhydrazin(III)*, *Isonicotinsäurehydrazid(IV)*, *Semicarbazid(V)* und *Thiosemicarbazid(VI)*. Einige Aldehyde (*Salicylaldehyd*, *Vanillin*, *Furfurol*, *Zimtaldehyd*) sowie *Thiopentobarbital* können indirekt bestimmt werden, indem man in alkalischer Lösung mit einem Überschuß an Chloramin T-lösung versetzt und den unverbrauchten Rest jodometrisch zurücktitriert. Die Fehler betragen hier einige Prozente. Weitere Aldehyde, die ebenfalls geprüft wurden, werden nur unvollständig oder gar nicht oxydiert. — *Ausführung. Zur direkten Titration* versetzt man 10 ml der zu untersuchenden Lösung mit 2 g KBr und 0,5 bis 1 ml konz. Salzsäure und titriert bei Raumtemperatur (Thiosemicarbazid bei 60°C), mit 0,01 m Chloraminlösung, bei kleinen Mengen der zu bestimmenden Stoffe mit 0,001 m Chloraminlösung. Indicatorelektrode ist ein Platindraht, Bezugselektrode die gesätt. Kalomelelektrode. Die Potentialeinstellung erfolgt bei III und V augenblicklich, in den anderen

[1] Analyt. Chemistry 28, 979—983 (1956). US. Naval Ordn. Test Station, China Lake, Calif. (USA).

[2] Československ. Farmac. 5, 335—339 (1956) [Tschechisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Univ. Prag.

Fällen muß 1—5 min gewartet werden. Für 1 Mol der zu bestimmenden Verbindungen werden verbraucht bei II, III, IV und V 2 Mole, bei VI 5 Mole, bei I 4 Mole Chloramin T. — *Zur indirekten Bestimmung* versetzt man 5 ml der etwa 0,01 m Aldehydlösung mit 15 ml 10%iger NaOH-Lösung in 50%igem Äthanol und 10 ml 0,1 m Chloramin T-lösung, gibt nach dem Durchmischen 5 ml konz. Salzsäure zu, kühlt, versetzt mit 2 g Kaliumjodid und titriert das freigewordene Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung bis zum Stärkeendpunkt. Ein Blindversuch wird unter den gleichen Bedingungen durchgeführt und bei der Berechnung berücksichtigt. — Für die Bestimmung von *Thiopentobarbital* benutzt man 5 ml einer Lösung von 200 mg Probe in 100 ml 10%iger Natronlauge. Man versetzt die 5 ml mit 20 ml 0,01 m Chloramin T-lösung, säuert nach 1 Std mit 4 ml Salzsäure an, setzt 1 g KJ zu und titriert mit 0,01 Thiosulfatlösung. A. Kurtenacker

Potentiometrische Titration schwacher Säuren in nichtwäßrigen Lösungen. Nach G. A. Harlow, C. M. Noble und G. E. A. Wyld[1] erhält man bei der *potentiometrischen Titration sehr schwacher Säuren in Äthylendiamin* mit einem *anodisch polarisierten Platin-Draht als Indicatorelektrode* 2—3mal größere Potentialsprünge als mit einer Glaselektrode. Natrium-(Kalium-)Ionen sind ohne Einfluß. Die Kurven sind besser reproduzierbar als bei Verwendung einer Antimonelektrode. Das Ansprechvermögen der Pt-Indicatorelektrode hängt wesentlich von der Beschaffenheit ihrer Oberfläche und damit von der Vorbehandlung ab. Auf Grund eingehender Versuche wurde gefunden, daß anodisch polarisiertes Platin Titrationskurven gibt, die nicht nur einen großen Potentialbereich umfassen, sondern auch die längsten und schärfsten Potentialsprünge aufweisen. Hierzu taucht man zwei Pt-Drahtelektroden in verdünnte Schwefelsäure (1 : 100), legt eine Spannung von 3 V an und elektrolysiert etwa 1 min. Diese Behandlung ist vor jeder Titration zu wiederholen. (Nach längerem Gebrauch ist es notwendig, die Pt-Indicatorelektrode zuvor 3—4 Std in heißer, verd. Salzsäure [1 : 1] stehenzulassen.) — Die *Titrationszelle*, die sich zur Entfernung giftiger wie korrosiver Dämpfe (Äthylendiamin) in einem Abzug befindet, ist mit einem Gummistopfen verschlossen, der Bohrungen für die Pt-Indicatorelektrode, für die Stickstoffbelüftung sowie für die Zugabe von Lösungsmittel und Maßlösung enthält. Als Bezugselektrode dient ein in die Maßlösung tauchender Pt-Draht. Gerührt wird magnetisch. Die *Ausführung einer Titration* ist ähnlich der bereits beschriebenen[2]. An Stelle einer Bürette wird jedoch ein automatischer „Precision-Dow-Recordomatic-Titrator" verwendet. Vor Beginn der Titration ist es erforderlich, 2—3 min zu warten, bis sich ein konstantes Anfangspotential eingestellt hat. Als Lösungsmittel dient 95—100%iges Äthylendiamin, als Maßlösung 0,2 n Kaliumhydroxydlösung in Isopropanol. — Mit Hilfe der beschriebenen Anordnung wurden folgende Säuren titriert: *Phenol, Resorcin, Brenzcatechin* (auch substituiert) und *4,4′-Isopropylidendiphenol* u. zw. einzeln sowie im Gemisch mit stärkeren Säuren. Auch *phenolische Hydroxylgruppen in Harzen* lassen sich auf diese Weise bestimmen.

Tetrabutylammoniumhydroxyd in nahezu wasserfreiem Isopropanol gelöst weist nach G. A. Harlow, C. M. Noble und G. E. A. Wyld[3] gegenüber den üblichen Maßlösungen für die *Titration sehr schwacher Säuren in nichtwäßrigen Medien* folgende Vorteile auf: 1. Die bei der Titration gebildeten Tetrabutylammoniumsalze

[1] Analyt. Chemistry **28**, 784—786 (1956). Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA).

[2] Deal, V. Z., and G. E. A. Wyld: Analyt. Chemistry **27**, 47 (1955); vgl. diese Z. **148**, 139 (1955/56).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 787—791 (1956). Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA).

der meisten schwachen Säuren sind in organischen Lösungsmitteln löslicher als die entsprechenden Na- oder K-Salze. 2. Als Indicatorelektrode kann man eine Glaselektrode verwenden, deren Empfindlichkeit bekanntlich — besonders im alkalischen Gebiet — durch Na- bzw. K-Ionen stark vermindert wird. 3. Die Maßlösung ist auf einfache Weise herstellbar: Eine gesättigte Lösung von Tetrabutylammoniumjodid in Isopropanol wird langsam durch einen mittels Kaliumhydroxydlösung in die Hydroxydform umgewandelten Anionenaustauscher (Amberlite IRA-400) geschickt. [Eine Austauschersäule von 4,5 cm ⌀ und 52 cm Länge reicht hin für die Darstellung von 1400 ml Maßlösung. 10 l 1n wäßrige Kaliumhydroxydlösung werden für die Umwandlung des Austauschers, 6 l dest. Wasser zum Entfernen von KOH und 5 l wasserfreies Isopropanol zum Entfernen von überschüssigem Wasser benötigt. Die Durchflußgeschwindigkeit soll nicht größer sein als 5 ml/min.] Die Maßlösung ist vor CO_2 geschützt aufzubewahren; sie wird gegen Benzoesäure eingestellt (Titerveränderung innerhalb von 6 Wochen von 0,2349 auf 0,2331n). — Die Apparatur zur Ausführung der Titrationen ist bereits beschrieben[1,2]. Die Probe wird jeweils in 20 ml Lösungsmittel gelöst und mit etwa 0,2n Maßlösung (Wassergehalt ungefähr 0,5%) titriert. Als Lösungsmittel können verwendet werden: Äthylendiamin, Pyridin, Alkohole (Methanol, Äthanol, Isopropanol), Chloroform, Äthyläther, Aceton, Methyläthylketon und Piperidin [letzteres, sowie Äthylendiamin werden vor ihrer Verwendung mit Hilfe von aktiviertem Aluminiumoxyd (Alcoa F-20) von sauren Verunreinigungen befreit]. Von diesen Lösungsmitteln scheinen Pyridin und Methyläthylketon besonders geeignet. — Titriert wurden: *Phenol, p,p'-Dihydroxydiphenylmethan* sowie Gemische, wie z. B. *Phenol-Essigsäure* bzw. *Phenol-Essigsäure-Salzsäure*. Der wesentliche Vorzug von Tetrabutylammoniumhydroxyd gegenüber Kaliumhydroxyd (beide gelöst in Isopropanol) besteht bei Verwendung von anodisch polarisierten Pt-Elektroden[1] darin, daß man mit dem ersten eine bessere Auflösung der Titrationskurven erhält.

R. H. Cundiff und P. C. Markunas[3] berichten unabhängig von den vorgenannten Autoren ebenfalls über die Brauchbarkeit von *Tetrabutylammoniumhydroxyd* als Maßlösung für die *Titration von Säuren in nichtwäßrigen Lösungen* und bestätigen die von Wyld und Mitarb.[4] angeführten Vorzüge. Durch geeignete Kombination von Elektrodensystem, Lösungsmittel und Maßlösung ist es möglich, eine optimale Auflösung der Titrationskurven zu erreichen. So gelingt es, die Dissoziationsstufen zweibasischer Säuren, deren Dissoziationskonstantenverhältnis K_1/K_2 zwar größer als 16, aber kleiner als 100 ist, sichtbar zu machen (Oxalsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure und Schwefelsäure). — Zur *Darstellung der Maßlösung* wird wegen der schlechten Regenerierbarkeit des Austauschers nicht die von Wyld und Mitarb.[4] angegebene Methode, sondern die klassische Darstellung von quaternären Ammoniumbasen verwendet. Hierzu löst man 40 g Tetrabutylammoniumjodid in 90 ml absolutem Methanol, fügt 20 g fein gemahlenes, gereinigtes Silberoxyd hinzu und schüttelt 1 Std. Danach prüft man die überstehende Lösung auf Jodid und schüttelt bei positivem Ausfall unter Zusatz von weiteren 2 g Silberoxyd 30 min. Fällt die Probe negativ aus, so filtriert man durch eine

[1] Harlow, G. A., C. M. Noble and G. E. A. Wyld: Analyt. Chemistry **28**, 784 (1956); vgl. das vorstehende Referat.

[2] Deal, V. Z., and G. E. A. Wyld: Analyt. Chemistry **27**, 47 (1955); vgl. diese Z. **148**, 139 (1955/56).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 792—797 (1956). R. J. Reynolds Tobacco Co., Winston-Salem, N. C. (USA).

[4] Harlow, G. A., C. M. Noble and G. E. A. Wyld: Analyt. Chemistry **28**, 787 (1956); vgl. das vorstehende Referat.

feine Glasfritte, wäscht mit 3×50 ml trockenem Benzol nach, füllt mit trockenem Benzol auf 1 l auf, entlüftet mit N_2 für 5 min und bewahrt vor CO_2 und Feuchtigkeit geschützt auf. Eingestellt wird gegen Benzoesäure. — Als *Elektroden* werden die Beckman-Glaselektrode (Nr. 4990—80) und die Beckman-Kalomelelektrode (Nr. 1170—71) verwendet, die letzte in der Weise verbessert, daß die gesättigte wäßrige Kaliumchloridlösung im äußeren Mantel durch eine gesättigte KCl-Lösung in Methanol ersetzt wird. [Einige der Titrationen sind visuell mit Thymolblau (0,3 g/100 ml Isopropanol) oder Azoviolett (gesätt. Lösung in Benzol) als Indicatoren ausgeführt worden.] Von den verwendeten *Lösungsmitteln* Acetonitril, Aceton, Pyridin, Dimethylformamid und 10 : 1-Gemischen von Benzol mit Methanol, Äthanol oder Isopropanol ist Acetonitril das beste neutrale Lösungsmittel, Pyridin und Dimethylformamid sind gut geeignete basische Lösungsmittel. Da die meisten Lösungsmittel saure Verunreinigungen enthalten, ist es notwendig, Blindwerttitrationen durchzuführen. — *Ausführung.* Die Probe wird in 50 ml Lösungsmittel gelöst und unter N_2 mit 0,1 n Maßlösung titriert. Auf diese Weise können Phenole, Aminosäuren, Imide, Thiole, Enole, ein-, zwei- und dreibasische Säuren, Aminsalze schwacher und starker Säuren sowie Gemische von sehr schwachen, schwachen und starken Säuren titriert werden. NELLY KONOPIK

Die Ausführung chemischer Analysen mit Hilfe von Gitterstrommessungen behandelt F. OEHME[1] in einem zusammenfassenden Überblick. Als Meßgrößen werden hierbei die Dielektrizitätskonstante (DK), die Hochfrequenzleitfähigkeit oder der Verlustwinkel bestimmt. Das in Weiterentwicklung an die von F. W. JENSEN und A. L. PARRACK[2] angegebene Oscillatorschaltung gebaute Gerät erlaubt ein Arbeiten sowohl nach der Kompensations- wie nach der Ausschlagsmethode. Während die Kompensationsmethode auf der Abstimmung der Resonanz des Steuerquarzes beruht (somit eine manuelle Bedienung erfordert), besteht die Ausschlagsmethode in einer Gitterstrommessung und ist daher auch für Registrieranordnungen geeignet. — Registrierende *DK-Messungen* (als Registriergerät wird ein Punktschreiber bzw. für schnelle DK-Änderungen ein Schleifenoscillograph verwendet) können für alle mit DK-Änderungen verbundene Reaktionen herangezogen werden (z. B. Veresterung von Alkoholen mit Säureanhydriden, Chlorierungen, Autoxydationen u. a. m.). Zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich in der Betriebskontrolle (Kontrolle des Wassergehalts von Lösungsmitteln, Kennzeichnung von Destillationsfraktionen u. ä.), wobei durch geeignete Verstärkung auch eine Prozeßsteuerung möglich ist. In beschränktem Maße kann die Methode zum Nachweis von Eluaten farbloser Zonen chromatographischer Säulen dienen. — In die Gruppe der *Leitfähigkeitsmessungen mit Hochfrequenz* gehört die subjektive Hochfrequenzpapierchromatographie. Als Meßgerät wird das DK-Meter des Verf.[3] verwendet, dessen Gitterstrom über einen Zerhackerverstärker verstärkt, teilkompensiert und mit einem Schleifenoscillographen photographisch registriert wird. Das nach der Streifenmethode auf- oder absteigend gewonnene Papierchromatogramm wird mit etwa 30 cm/min durch die Meßstrecke gezogen. Auf diese Weise wurden z. B. Kalium, Natrium und Lithium getrennt. Untersuchungen über die quantitative Auswertbarkeit der Methode sind noch nicht abgeschlossen. — In die gleiche Gruppe gehören auch die sogenannten elektrodenlosen Leitfähigkeitsmessungen. So wurde für Leitfähigkeitsmessungen in Ampullen und Kulturgläsern eine mit Paraffinöl temperierte Immersionsmeßzelle entwickelt, in die die Ampulle ein-

[1] Chemiker-Ztg. **80**, 162—166 (1956). Inst. Mikrobiol., exper. Therapie, Jena.

[2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 595 (1946).

[3] OEHME, F.: Chemische Analysen durch Messung von Dielektrizitätskonstanten. Wissenschaftliche Schriftenreihe des VEB Laborchemie Apolda, Leipzig 1953.

gesetzt wird. Der zwischen Innenwand-Meßzelle und Außenwand-Ampulle verbleibende Luftspalt wird mit einem geeigneten Nichtelektrolyten als Immersionsflüssigkeit ausgefüllt. Die Anordnung kann z. B. dazu dienen, den Einfluß von Zeit und Temperatur auf Pharmazeutica zu studieren. — Durch Kombination zwischen Kompensations- und Ausschlagsmethode ist es möglich, Absolutbestimmungen des Verlustwinkels tg δ durchzuführen. Die Messung dielektrischer Verluste kann man z. B. zur Bestimmung kleinster Wassermengen in niederen aliphatischen Alkoholen verwenden. NELLY KONOPIK

Die Übersicht über die Anwendungen der Flüssig-flüssig-Extraktion in der anorganischen Analyse[1] setzt fort und beschließt T. S. WEST[2] mit der Beschreibung der Extraktionsverfahren von *Vanadium, Niob, Tantal, Arsen, Antimon, Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran, Mangan, Technetium, Rhenium, Eisen, Kobalt, Nickel, Platinmetallen, Mineralsäuren, Phosphormolybdänsäure, Cyanid, Thiosulfat, Brom, Jod.* K. MACHNER

Bestimmung des p_H-Werts alkalischer Lösungen mit Lichtfiltern. Um den Schwierigkeiten der potentiometrischen p_H-Bestimmung in alkalischen Lösungen zu entgehen, beschreiben K. B. JACIMIRSKIJ, I. P. GRUIN und F. D. KAŠIRINA[3] das von K. B. JACIMIRSKIJ und V. P. VASILJEV[4] vorgeschlagene Verfahren näher. Bei der p_H-Bestimmung mit Lichtfiltern wird der p_H-Wert aus den Gleichungen $p_H = pK_i + \lg x$ und $x = (D_m^o R - D_n^o)/(D_n^{o'} - D_n^{o'} R)$ errechnet. Es bedeuten: pK_i den reziproken Logarithmus der Dissoziationskonstante des Indicators, x das Konzentrationsverhältnis der alkalischen und sauren Form des Indicators, R das Verhältnis der optischen Dichten des Indicators in der Lösung, gemessen mit 2 verschiedenen Lichtfiltern n und m ($R = D_n/D_m$), die verschiedenen D sind die Koeffizienten der optischen Dichte in sauren (o) und alkalischen (o') Lösungen. Als brauchbar (genügend stabil, einbasisch) erwiesen sich von vielen geprüften Indicatoren nur fünf: *Tropäolin 000* (empfehlenswerter Meßbereich p_H 7,5—9,5), *Eosin* (8,3—10,3), *2,4-Nitrophenyl-azo-1-naphthol-4,8-natriumdisulphonat* (8,8—10,4, auch das *-3,8-Disulfonat* empfiehlt sich), *Alizarinrot* (8,8—10,8) und *Tropäolin 0* (11,4—13,4). Die Arbeitsvorschrift entspricht der früheren[4]. Der p_H-Wert wird roh geschätzt und zur Prüflösung werden 3—4 Tropfen des gewählten Indicators zugegeben, dann werden die optischen Dichten gemessen. Die Koeffizienten der Gleichungen werden einer (im Original angegebenen) Tabelle entnommen. Die erhaltenen p_H-Werte weichen nur um etwa $\pm$ 0,10 vom wahren Wert ab, einzig bei sehr hohen p_H-Werten wird nur grobe Schätzung erreicht. R und p_H-Wert laufen eine Strecke lang parallel (z. B. für das -3,8-Disulfonat von p_H 9,50 bis 12,00). A. v. WILPERT

Über Brompyrogallolrot als komplexometrischen Indicator berichten A. JENÍČKOVÁ, V. SUK und M. MALÁT[5]. Der Farbstoff (Dibrompyrogallolsulfophthalein) gibt mit vielen Metallen Komplexe, die in saurem, neutralem oder alkalischem Gebiet rot, violett bzw. blau gefärbt sind. Der Indicator wird besonders zur Bestimmung der Seltenen Erden in acetatgepufferter Lösung empfohlen, er ist aber auch für die Bestimmung anderer Metalle geeignet. — *Bestimmung der Seltenen Erden*: Zur

[1] WEST, T. S.: vgl. diese Z. **153**, 281 (1956).

[2] Metallurgia (Manchester) **53**, H. 320, 292—294, H. 321, 47—51 u. H. 322, 103—106 (1956). Univ. Birmingham (England).

[3] Zavodskaja Laborat. **22**, 271—273 (1956) [Russisch]. Chem.-technol. Inst., Jwanowo (UdSSR).

[4] Zavodskaja Laborat. **19**, 1139 (1953).

[5] Chem. Listy **50**, 760—764 (1956) [Tschechisch]. Collect. czechoslov. chem. Commun. **21**, 1257—1261 (1956). Univ. Prag.

schwach sauren Lösung mit 1—100 mg der Metalle in 100 ml fügt man etwa 15 Tropfen 0,05%iger Indicatorlösung in 50%igem Äthanol und stellt mit verdünntem Ammoniak bis zur ersten Blaufärbung ein. Nach Zugabe von 1—2 g festem Natriumacetat titriert man dann mit Äthylendiamintetraacetatlösung (ÄDTA-Lösung) bis zum Umschlagen der Blau- bzw. Blauviolettfärbung nach Rot. Bei der *Cer*-Bestimmung ist es zweckmäßig, einige Milliliter frischer 1%iger Ascorbinsäurelösung zuzusetzen, um die Oxydation zu Ce^{IV} zu verhindern. Die Ergebnisse der Bestimmungen von *La*, *Ce*, *Pr*, *Nd*, *Sm*, *Y* und *Er* sind nach dieser Methode sehr gut; es gelingt aber nicht, den störenden Einfluß anderer Kationen mit üblichen Maskierungsmitteln, wie Fluorid, Cyanid oder Triäthanolamin, oder durch Extraktion ihrer Komplexe mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat auszuschalten. *Die Wismutbestimmung* erfolgt analog der mit Hilfe von Pyrogallolrot[1] in schwach salpetersaurer Lösung (p_H 2—3). Der Farbumschlag geht von Weinrot nach Gelborange. Man erfaßt so 1—40 mg Bi in 100 ml und erhält auch neben großen Mengen anderer Kationen (Ag, Pb, Cd, Ca, Sr, Ba, Mg, Al, Zn, Mn, Hg und Fe) sowie kleineren Mengen Ni und Co sehr gute Resultate[1]. — Die *Bestimmung von Nickel, Kobalt und Cadmium* erfolgt wie die Bestimmung von Co und Ni mit Pyrogallolrot als Indicator[1]. Die Bestimmungen sind in den Konzentrationsbereichen von 0,3—20 mg Ni oder 0,3—6 mg Co sowie 1—100 mg Cd je 100 ml genau durchführbar. — *Bestimmung von Magnesium und Mangan.* Zur neutralen, 2,5—25 mg Mg oder 6—50 mg Mn je 100 ml enthaltenden Lösung setzt man etwa 15 Tr. Indicatorlösung und 10 ml Pufferlösung (Mischung von 1n NH_4Cl- und 1n NH_3-Lösung im Verhältnis 1 : 5) zu. Der Übergang ist nur beim Titrieren mit 0,1 m ÄDTA-Lösung, nicht mit verdünnterer Lösung, genügend scharf. Die Oxydation des Mangans verhindert man durch Zusatz von etwas Hydroxylamin vor dem Alkalisieren. H. Freytag

Biologische Bestimmung von Metall-Ionen. W. H. R. Shaw und B. R. Lowrance[2] berichten über Versuche zur Bestimmung sehr kleiner Konzentrationen von Metall-Ionen in wäßriger Lösung auf Grund ihrer *Giftwirkung auf Fische.* Der Aquariumfisch Guppy (Lebistes reticulatus) ist besonders gegen Silber-Ionen empfindlich. In Wasser, das Ag^+ in der Konzentration $4 \cdot 10^{-8}$ m enthält, wird der Fisch in 24 Std getötet. Andere Metall-Ionen (Hg^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}) haben eine geringere toxische Wirkung (Grenzkonzentrationen $1 \cdot 10^{-7}$ bis $2 \cdot 10^{-6}$). Die Verff. zeigen, daß man das Verfahren z. B. zur Bestimmung der Löslichkeit von AgCl in Wasser benutzen kann. Man schüttelt den AgCl-Niederschlag 2 Tage lang mit Wasser von 25°C im Thermostaten und stellt von der gesättigten Lösung eine Verdünnungsreihe her, die 2, 3, 4, 5 ml der gesätt. Lösung im Liter enthält. Parallel dazu als Vergleichswerte werden Verdünnungsreihen von $AgNO_3$ mit den Konzentrationen $2 \cdot 10^{-8}$ m, $4 \cdot 10^{-8}$ m usw. bereitet. In je 4 l dieser Lösungen kommen 6 Fische und man stellt nach 24 Std Stehen bei 23° ± 3°C die Zahl der überlebenden Fische fest. Die Gefäße, in welchen 50% der Fische getötet wurden, enthalten die gleiche Ag-Konzentration. Für die Löslichkeit von AgCl ergab sich auf diese Art der Wert $1{,}2 \pm 0{,}2 \cdot 10^{-5}$ Mol/l, der gut mit Literaturangaben ($1{,}3 \cdot 10^{-5}$ m) übereinstimmt. A. Kurtenacker

Anwendung der Mitfällung zwecks Ausscheidung von Spuren verschiedener Metalle. Von K. V. Troickij[3] wird die Vermutung ausgesprochen, daß in einigen

[1] Suk, V., M. Malát u. Mitarb.: Chem. Listy **49**, 1792, 1798 (1955); vgl. diese Z. **152**, 288 (1956); **153**, 225 (1956).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1164—1166 (1956). Univ. Austin, Texas (USA).

[3] Ž. neorg. Chim. **1**, 1104—1116 (1956) [Russisch]. Akad. der Wiss. der UdSSR, Seminar für Geochemie.

Fällen das Mitfallen von Mikromengen verschiedener Metalle durch außerordentlich rasch verlaufende Ionenaustauschreaktionen zu deuten ist. Sie verlaufen nur dann, wenn das Löslichkeitsprodukt der entstandenen Verbindung zwischen dem Mikroelement und dem Kollektor geringer ist als jenes des Kollektors allein. Erfolgt ein Mitfällen dennoch, so ist ein Adsorptionsvorgang anzunehmen. Ionenaustauschreaktionen können bei Anwendung anorganischer und organischer Reagentien auftreten, die letzteren können besser selektiv ausgewählt werden. Die Adsorption kann durch Zusatz verschiedener Säuren und Salze verhindert und dadurch die gewünschte Ionenaustauschreaktion begünstigt werden. Bei der Auswahl des Kollektors soll man sich von den Löslichkeitsproduktswerten der entstehenden Verbindungen leiten lassen. Bei Anwendung von radioaktiven Elementen sind gleichermaßen Ionenaustauschreaktionen möglich. In diesem Falle können die mitgefällten Mengen dadurch bestimmt werden, daß man durch einen radioaktiven schwerlöslichen Kollektor (Sulfid, Hydroxyd u. a.) auf einem Papierfilter die Prüflösung filtriert und die Strahlung der Lösung sowie die Reststrahlung des Filters bestimmt. Es empfiehlt sich ein mehrmaliges Hindurchfiltrieren vor Ausführung der Strahlungsmessung. A. v. WILPERT

Den Einfluß der Luftdichte auf analytische Wägungen bespricht A. v. LÜPKE[1]. Bei den meist vorkommenden Relativwägungen ist nicht die Kenntnis der Luftdichte selbst, sondern die der Luftdichteänderung von Bedeutung, die bei genauen Wägungen von spezifisch leichten Körpern zu berücksichtigen ist. Der Verf. gibt folgende einfache Formel zur Berechnung der Luftdichteänderung an: $\Delta D = 0{,}13\ \Delta b - 0{,}35\,\Delta t - 0{,}0005\,t \cdot \Delta f$. Darin bedeuten ΔD die Luftdichteänderung in Prozenten, Δb die Änderungen des Barometerstandes in Millimeter Quecksilber, Δt die Temperaturänderung in °C und Δf die Änderung der relativen Luftfeuchtigkeit in Prozenten. Diagramme ermöglichen die Ermittlung der Luftdichteänderung ohne wesentliche Rechnung. Auch der Einfluß der Luftdichteänderung auf das Wägeergebnis kann aus Diagrammen abgelesen werden. Schließlich werden Hinweise auf die nur in Ausnahmefällen notwendige Korrektur auf den luftleeren Raum gegeben. A. KURTENACKER

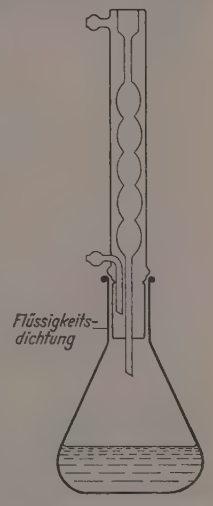


Abb. 1. Flüssigkeitsdichtung nach REY-COQUAIS

Apparate mit Flüssigkeitsdichtungen. G. REY-COQUAIS[2] macht auf die Vorteile der schon von GAY-LUSSAC empfohlenen, einfachen Dichtungen aufmerksam, die sich ausbilden, wenn z. B. zwischen Kühlerrohr und Hals des Kochkolbens etwa 0,5 mm Spielraum vorhanden sind (Abb. 1). Der Flüssigkeitsdampf kondensiert sich in diesem Zwischenraum und bildet einen dichten Verschluß. Die Flüssigkeit wird im Laufe der Destillation nicht erneuert (ein Tropfen Farbstoff, den man in den Zwischenraum gibt, färbt die Dichtung andauernd). Vorteile des Verfahrens sind u. a., daß man beim Lösen von Proben nicht durch die Säuredämpfe belästigt wird, daß das Festsitzen der Schliffe beim Arbeiten mit Laugen wegfällt, Lösungen ohne Gefahr des Eindampfens längere Zeit gekocht werden können usw. Zudem bedeutet das Fortfallen der Schliffe z. B. bei

[1] Angew. Chem. 68, 515–517 (1956). Sartorius-Werke A.G., Göttingen.
[2] Chim. analytique 38, 289—290 (1956).

Soxhlet-Extraktionsapparaten eine bedeutende Kostenersparnis. Natürlich ist die einfache Art der Dichtung nicht immer anwendbar; bei Alkoholbestimmungen würden sich z. B. kleine Fehler ergeben, weil ja etwas Alkohol in dem Dichtungsfilm bleibt und der Bestimmung entgeht. A. KURTENACKER

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Ein Fortschrittsbericht über die organische Mikro-Elementaranalyse wurde von W. SCHÖNIGER[1] an Hand der in den Jahren 1952—1955 erschienenen Veröffentlichungen verfaßt (219 Literaturzitate). G. KAINZ

Einen qualitativen Nachweis für Kohlenstoff, bei dem unter Zusatz von Ammoniumsalzen, wie beim Stickstoffnachweis von LASSAIGNE, Cyanid gebildet wird, haben J. A. SOZZI und J. B. NIEDERL[2] ausgearbeitet. 2—5 mg Natrium, 2—5 mg Ammoniumsalz und einige Milligramme der Probe werden zur Einleitung der Reaktion gelinde erhitzt. Nach dem Erkalten wird vorsichtig Wasser zugetropft, bis das Volumen etwa 0,3 ml beträgt und nach Zugabe eines kleinen Eisenvitriolkristalls zum Sieden erhitzt. Ungefähr 10 μl der klaren, gegebenenfalls zentrifugierten Lösung werden auf der Tüpfelplatte mit 1—2 mg festem Eisen(III)-sulfat versetzt und mit 10%iger Salzsäure angesäuert. Bei Anwesenheit von Kohlenstoff in der Probe tritt Blaufärbung auf. G. DENK

C-H-Bestimmung. *Über eine modifizierte Verbrennungsmethode zur Bestimmung von H und C in gewissen metallorganischen Verbindungen* (z. B. *Dimethylberyllium*) sowie *Hydryden (Be-, Mg-, Al-hydrid, Li-Al-hydrid)* berichten E. L. HEAD und CH. E. HOLLEY jr.[3]. — *Arbeitsweise.* Zur Wägung bringt man die zum Teil pyrophoren, zum Teil leicht flüchtigen Materialien in eine Kapsel aus Zinnfolie und preßt diese sofort zusammen, um eine weitere Reaktion der Probe mit Luft oder Feuchtigkeit zu vermeiden. Dann wird die Kapsel in ein Quarzschiffchen gelegt und in ein Verbrennungsrohr eingeführt, das mit Kupferoxyd beschickt ist und auf 900—1000° C erhitzt wird. Die Probe ist zunächst in Heliumatmosphäre zu erhitzen, damit kein explosives Gasgemisch entsteht. Dann erst leitet man Sauerstoff (40 ml/min) durch. Die Temperatur des beweglichen Brenners soll mindestens 1000° C betragen, um auch Carbonate, die zum Teil bei Verbrennung alkali- und erdalkalihaltiger Proben entstehen, thermisch zersetzen zu können.

J. A. KUCK, P. L. ALTIERI und M. ARNOLD[4] empfehlen für die C-, H- und N-Bestimmung *Kugelschliffverbindungen*, die sich besser eignen als die bisher üblichen zylindrischen Schliffe. Die Kugelschliffe werden mittels Stahlklammern zusammengehalten. Durchmesser des Kugelschliffs: 6,35 mm.

J. A. KUCK und P. L. ALTIERI[5] berichten über die Ergebnisse der C-H-Bestimmung bei Anwendung von mit Kugelschliffen verbundenen Absorptionsröhrchen. Die gefundenen C-H-Werte lagen innerhalb der Toleranzgrenze, während unter

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1456—1473; Sandoz A. G., Basel (Schweiz).
[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1512—1514. Univ. Buenos Aires (Argentinien).
[3] Analyt. Chemistry **28**, 1172—1174 (1956). Univ. Los Alamos, N. M. (USA).
[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1544—1549; American Cyanamid Co., Stamford, Conn. (USA).
[5] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1550—1564.

gleichen Bedingungen angewendete imprägnierte Gummiverbindungen außerordentlich große positive Abweichungen zeigten (H: max. 1,17%, C: max. 1,72%). Als Ursache des Fehlers wird angenommen, daß flüchtige Bestandteile des imprägnierten Gummis abgegeben wurden. Zur C-H-Bestimmung diente eine etwas abgeänderte Methode von M. O. KORSCHUN (KORŠUN) und N. GEL'MAN[1] (N. E. HELMAN) (Verbrennung im leeren Rohr bei 800° C, Sauerstoffstrom 55 ml/min). Als Absorptionsmittel für Halogene und Schwefeloxyde wurde Silberwolle (750° C), für Stickoxyde ein externer Wäscher mit Kaliumpermanganat-Schwefelsäure auf Silicagel verwendet. Die Arbeitsweise ist ausführlich beschrieben. G. KAINZ

Stickstoff. *Die Mikrobestimmung* nach DUMAS wurde von C. E. CHILDS, E. E. MEYERS, C. K. JOHNSTON und J. D. MITULSKI[2] dahingehend modifiziert, daß der bewegliche Ofen, der seinerzeit bei der Anordnung nach F. PREGL mit Gas beheizt wurde, nunmehr regulierbar elektrisch geheizt wird. Die Temperatur wird auf 725° C eingestellt. Als Vorteile der neuen Einrichtung werden angegeben: vollständigere Verbrennung, kürzere Verbrennungsdauer und einfachere Handhabung. G. KAINZ

Ein bewährtes Destillationsgerät für die mikroanalytische Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL, das Vorteile anderer Apparate in sich vereinigt, beschreiben W. SCHÖNIGER und A. HAACK[3]. Das in Abb. 1 wiedergegebene Gerät ist aus einem Stück gefertigt und sehr robust gebaut. Seine Bedienung ist einfach und bedarf keiner näheren Erläuterung. K. GASSNER

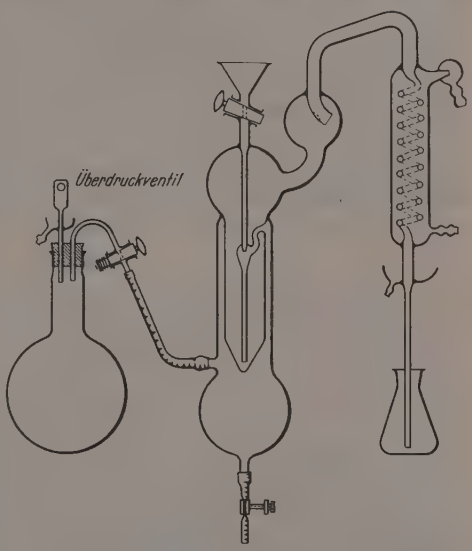


Abb. 1. Destillationsgerät für die mikroanalytische Kjeldahl-Bestimmung nach SCHÖNIGER u. HAACK

Schwefel. *Eine direkte alkalimetrische Titrationsmethode zur Bestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen* (nach oxydativem Aufschluß) wurde von J. SMITH und A. C. SYME[4] erprobt. Die Methode geht auf Arbeiten von Y. YOSHINO[5] bzw. G. H. OSBORN[6] zurück, die fanden, daß man mittels eines Kationenaustauschers

[1] Novye Methody Elementarnogo Mikroanaliza, Moscow-Leningrad 1949; vgl. auch diese Z. **108**, 125 (1937) und spätere Veröffentlichungen.

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1193—1194 (1956). Parke, Davis & Co., Detroit, Mich.

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1369—1372. Sandoz A. G., Basel u. Fa. Paul Haack, Wien.

[4] Analyst **81**, 302—304 (1956). Roy. Techn. College, Glasgow (Groß-Britannien).

[5] Sci. Pap. Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo **3**, 19 (1953); vgl. diese Z. **142**, 60 (1954).

[6] Analyst **78**, 220 (1953); vgl. diese Z. **142**, 60 (1954).

(H^+-Form) selbst aus schwer löslichem Bariumsulfat quantitativ Schwefelsäure in Freiheit setzen kann. Die organischen Schwefelsubstanzen werden also durch oxydativen Aufschluß in Sulfat (+ Wasser + Kohlendioxyd) übergeführt, welches als Bariumsulfat abgetrennt und nach Behandeln mit dem Austauscher alkalimetrisch titriert wird. Nach den mitgeteilten Beleganalysen liefert das Verfahren auf etwa 0,0 bis 0,3% absolut stimmende Resultate bei S-Gehalten von 11 bis 42%. — *Austauscher.* Man versetzt Amberlite IR 120 (H) mit etwa der 2fachen Menge 5%iger Salzsäure und rührt mehrere Stunden. Sodann wird der Austauscher säurefrei gewaschen und mit der 5fachen Menge Wasser 1 Std bei 70° C digeriert. Nach Absaugen des Wassers ist der Austauscher gebrauchsfertig. — *Schwefelbestimmung.* 3—5 mg Probe werden unter Zusatz von 10—20 mg Bariumchlorid mit 0,3 ml konz. Salpetersäure im Einschlußrohr 1,5 Std auf 280—290° C erhitzt. Nach Abkühlen des Rohres wäscht man das entstandene Bariumsulfat säurefrei und spült es mit Wasser in einen 250 ml-Kolben über. Um auch den an der Wand haftenden Niederschlag überzuführen, setzt man dem Waschwasser eine Spur Cetylammoniumbromid zu. Nach Zugabe von 15 g des wie oben vorbehandelten Austauschers wird die auf 100 ml aufgefüllte Suspension 1 Std auf 70° C erhitzt. Dann filtriert man ab und titriert das Filtrat mit 0,01 n Natronlauge (Indicator: Bromkresolgrün-Methylrot). G. Kainz

M. Večeřa[1] ändert auf Grund neuer Untersuchungen seine frühere[2] Arbeitsvorschrift dahin ab, daß er die Platinkontaktröhre durch ein Verbrennungsrohr nach dem Prinzip von W. Grote und H. Krekeler[3] ersetzt. Dadurch werden früher wiederholt beobachtete Minderwerte für Schwefel vermieden und die Verbrennung kann

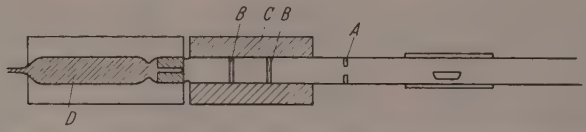


Abb. 1. Verbrennungsrohr und Absorptionsvorlage zur Schwefelbestimmung in organischen Verbindungen nach Večeřa

außerdem sehr beschleunigt werden. Das mit Silber gefüllte Absorptionsrohr für die Schwefeloxyde kann bis 600° C erhitzt werden, ohne Verluste befürchten zu müssen. — *Ausführung.* Das etwa 350 mm lange Quarzverbrennungsrohr von 9 mm lichter Weite (Abb. 1) enthält eine Quarzscheibe mit 2 mm-Öffnung (*A*) und 2 poröse Quarzplatten (*B*). Der Ofen *C* wird auf 700—750° C erhitzt, die Verbrennung erfolgt in einem Sauerstoffstrom von 10—30 ml/min. Das in einer Länge von mindestens 70 mm mit Silberwolle oder Silberdrahtnetz dicht gefüllte Quarz-Absorptionsrohr *D* wird auf 450—600° C erhitzt. Nach der Verbrennung nimmt man das Absorptionsrohr ab, spannt es in einer Holzklammer vertikal ein, füllt mit heißem Wasser oder besser mit heißem Wasser, das 0,05% „Neokal" (Isobutylnaphthalinsulfonat) als Netzmittel enthält, und verschließt sofort mit einem Gummistopfen. Nach 1 min wird die Waschlösung abgelassen (sie soll durch die Capillare nicht abtropfen sondern abfließen). Die Operation wird 10—12 mal wiederholt. Das Gesamtvolumen

[1] Chem. Listy **50**, 308—311 (1956). Forsch.-Inst. organ. Synth., Pardubice-Rybitví (ČSR).

[2] Večeřa, M.: Chem. Listy **48**, 613 (1954); Mikrochim. Acta (Wien) **1955**. 88; vgl. diese Z. **145**, 357 (1955); **149**, 300 (1956).

[3] Angew. Chem. **46**, 106 (1933); vgl. diese Z. **98**, 463 (1934).

der Extraktionslösung beträgt etwa 40 ml (bei Anwendung von Neokal genügen 20 ml). Zur Silberbestimmung in der Lösung kann außer der früher empfohlenen potentiometrischen Titration die Titration mit Ammoniumrhodanidlösung unter Verwendung von Eisen(III) als Indicator oder besser die komplexometrische Titration nach H. Flaschka[1] dienen. Bei der Untersuchung chlorhaltiger Substanzen soll die Silberwolle nach etwa 5 Verbrennungen mit warmem verdünntem Ammoniak von dem angesammelten Silberchlorid befreit werden. Die Fehler der S-Bestimmung betragen maximal ± 0,3%, im Mittel 0,15%. H. Freytag

Halogene. *Zur Bestimmung der Halogene sowie zur gleichzeitigen Bestimmung von Schwefel und Halogenen in organischen Stoffen* verwenden P. N. Fedoseev und N. P. Ivašova[2] ihr früher zur Schwefel- und Stickstoffbestimmung entwickeltes Verfahren[3]. — Die Einwaage wird mit Magnesiumpulver wie früher angegeben in einem einseitig geschlossenen Glasrohr (Durchmesser 1—1½, Länge 12—15, bei flüchtigen Stoffen 20—25 cm) bei 550—650° C 20—30 min erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Rohr zerstampft, der Inhalt in 25—35 ml 40%iger Schwefelsäure gelöst und filtriert. Im Filtrat wird das Halogen in üblicher Weise mit $AgNO_3$—NH_4SCN titriert. Enthält die Prüfsubstanz auch Schwefel, so leitet man die bei der Zersetzung des Rückstandes mit Schwefelsäure entwickelten Gase durch 3 mit Zinklösung beschickte Absorptionsgefäße und bestimmt in den Absorptionsgefäßen das ausgefällte Zinksulfid jodometrisch[3]. Vor dem Austreiben des H_2S wird die Luft durch CO_2 verdrängt. Die nach dem Abdestillieren des H_2S im Kolben verbliebene Flüssigkeit wird filtriert, das Halogen wird im Filtrat wie oben argentometrisch bestimmt. Der Bestimmungsfehler liegt innerhalb ± 0,2—0,3%; es können geringe Einwaagen (0,04 g) analysiert werden. A. v. Wilpert

Die Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen kann nach A. Sezerat[4] mit Biphenylnatrium ($C_6H_5 \cdot C_6H_5Na_2$) ausgeführt werden. Die Probe wird in 20,0 ml wasserfreiem Toluol oder auch in Dioxan oder Tetrahydrofuran gelöst und unter Rühren solange mit Reagenslösung (siehe unten) versetzt, bis die Lösung dunkelgrün gefärbt ist. Nach 5 min werden zur Zerstörung des Reagensüberschusses 20 ml Wasser zugesetzt; es wird solange gerührt, bis die grüne Farbe verschwunden ist. Die wäßrige Phase wird abgegossen und die organische Schicht zweimal mit 50 ml 3 n Salpetersäure extrahiert. Zu den vereinigten wäßrigen Anteilen werden 25 ml 0,1 n Silbernitratlösung und 5 ml 5%ige Eisenammoniumalaunlösung gegeben. Anschließend wird mit 0,1 n Ammoniumrhodanidlösung titriert. Die Durchführung eines Blindversuchs mit den Reagentien wird empfohlen. — Bei Jodverbindungen werden die wäßrigen Auszüge mit 0,1 n Silbernitratlösung versetzt und im Meßkolben auf 220 ml verdünnt. Nach der Filtration werden 200 ml mit Rhodanidlösung titriert. — Um die Braunfärbung, die bei manchen Halogenderivaten, z. B. bei p-Bromanilin auftritt, zu beseitigen, werden nach der Zugabe der $AgNO_3$-Lösung noch 20 ml gesättigte $KMnO_4$-Lösung hinzugefügt. Die Lösung wird 2—3 min gekocht und das Permanganat dann mit Wasserstoffperoxyd zerstört. — Zur Darstellung des Reagenses werden 300 ml wasserfreies Toluol, 60 g Natrium und 0,5 ml Ölsäure unter Stickstoff und unter Rühren am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 750 ml Dimethoxyäthan und eine Lösung von

[1] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **40**, 21 (1953); vgl. diese Z. **143**, 203 (1954).

[2] Ž. anal. Chim. **11**, 233—236 (1956) [Russisch]. Schiffbauinst., Nikolajew.

[3] Fedoseev, P. N., u. N. P. Ivašova: Ž. anal. Chim. **7**, 112, 116 (1952); vgl. diese Z. **138**, 67, 284 (1953).

[4] Ann. pharmac. franç. **13**, 745—748 (1955). Serv. Rech. Roussel-Uclaf, Paris-Romainville (Frankreich).

400 g Biphenyl in 500 ml Dimethoxyäthan zugegeben. Die Lösung färbt sich allmählich immer dunkler grün, die Temperatur darf nicht über 50° C steigen. Nach 24 Std wird dekantiert; das Reagens ist bei 0° C und unter sorgfältigem Ausschluß von Wasser gut haltbar. G. Denk

Zur mikroanalytischen Bestimmung von Chlor in organischen Verbindungen beschreibt A. S. Inglis[1] Verbesserungen des früher mitgeteilten Verfahrens[2]. Bei dem ursprünglichen Verfahren wird nach einem Natriumperoxydaufschluß durch Ionenaustausch die verdünnte alkalische Lösung von Kationen befreit und ein entsprechender Anteil potentiometrisch mit Silbernitratlösung titriert. Bei kleinen Einwaagen von Substanzen geringen Chlorgehaltes treten durch die Löslichkeit von Silberchlorid bedingte, positive Fehler auf. Diese Fehlerquelle läßt sich ausschalten, falls man durch geeignete Einwaage etwa gleichviel Chlor wie zur Titerstellung vorliegen hat. Zur Titerstellung werden entsprechende Anteile einer 0,002 n Natriumchloridlösung, mit Wasser und Alkohol verdünnt, titriert. Bei sehr hohem Chlorgehalt wird entweder die Aufschlußlösung entsprechend verdünnt oder mit größerer Genauigkeit eine der größeren Chloridmenge angepaßte erneute Titerstellung vorgenommen. Substanzen mit extrem geringem Chlorgehalt werden wie Blindwerte behandelt, d. h. man setzt der Lösung unmittelbar nach dem Aufschluß 10 ml 0,02 n Natriumchloridlösung zu. Dieses Verfahren bewährt sich auch, falls man während der Titration einen unerwartet niedrigen Chlorgehalt vorfindet. Weitere Verbesserungen bestehen im Spülen mit heißem dest. Wasser, konstantem Austauschergewicht (27 g) und Titration mit 0.01 n Silbernitratlösung. Minderbefunde können von zu langem Gebrauch des Platinschwarzkatalysators herrühren. K. Gassner

Bestimmung von Arsen. M. Jurečeк und J. Jeník[3] ändern ihr früher beschriebenes Mikroverfahren[4] dahin ab, daß die Endbestimmung des Arsens nicht colorimetrisch, sondern jodometrisch erfolgt. Die Probe wird wie früher mit Magnesiumpulver geglüht, aus dem entstandenen Magnesiumarsenid wird mittels Schwefelsäure Arsenwasserstoff freigemacht, den man mit einem inerten Gas in Bromwasser übertreibt, wo er zu Arsensäure oxydiert wird. Diese wird jodometrisch bestimmt. Die neue Methode liefert sehr gute Ergebnisse (Fehlerbreite $\pm$ 0,3%). Im Rückstand kann etwa vorhandenes Chlor oder Brom nach Volhard titriert werden[5]. — *Ausführung.* Man wägt 2—4 mg Substanz ein und führt die Umsetzung mit Magnesium in der früher beschriebenen Art durch. Das Entwicklungs- und Absorptionsgerät (vgl.[4]) wird mit Chromschwefelsäure gereinigt, gespült und getrocknet. Das Verbrennungsrohr schneidet man dicht oberhalb der Magnesiumzone und in der Mitte der Zone an und sprengt den unteren Teil des Rohrs über dem Hals des Zersetzungskolbens mit Hilfe eines glühenden Glastropfens ab. Der mit leichtem Schlag abgetrennte untere Teil fällt mit seinem gesamten Inhalt an Reaktionsgemisch in den Kolben. Analog trennt man den mittleren Teil des Rohrs ab. Den Absorptionskolben füllt man mit 10 ml frisch bereitetem gesättigtem Bromwasser. Man spült die Apparatur 2 min lang mit Stickstoff oder CO_2 aus und reguliert die Gasgeschwindigkeit auf 1 Bläschen/sec. In den Tropftrichter gibt man 10 ml 40%ige Schwefelsäure. Nach 2 weiteren Minuten schließt man die Gaszufuhr

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1488—1489. Univ. Liverpool (England).

[2] Inglis, A. S.: Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 934; vgl. diese Z. **152**, 294 (1956).

[3] Chem. Listy **50**, 84—87 (1956) [Tschechisch]. Collect. czechoslov. chem. Commun. **21**, 890—893 (1956) Chem.-technol. Hochschule, Pardubice (ČSR).

[4] Jurečeк, M., und J. Jeník: Chem. Listy **48**, 1771 (1954); **49**, 264 (1955); vgl. diese Z. **148**, 289 (1955/56).

[5] Vgl. Schöniger, W.: Mikrochim. Acta **1954**, 74; vgl. diese Z. **145**, 360 (1955).

und läßt die Schwefelsäure zum Reaktionsgemisch so rasch zutropfen, daß im Absorptionsgefäß Gas mit 1 Bläschen/sec auftritt. Wenn die Gasentwicklung beendet ist, treibt man den Arsenwasserstoff mit dem inerten Gas in die Vorlage, überspült deren Inhalt in einem 100 ml-Titrationschliffkolben, fügt 1 g Natriumacetat hinzu und läßt nach dem Auflösen 3 Tropfen Ameisensäure (99—100%ig) zufließen. Nach dem Vermischen und Wegblasen der Bromdämpfe läßt man 5 min zur vollständigen Entfärbung der Flüssigkeit stehen. Hierauf setzt man 15 ml konz. (chlorfreie) Salzsäure zu (die gleichzeitig zum Ausspülen des Absorptionsgefäßes dient), versetzt mit 2 ml 4%iger Kaliumjodidlösung, verdrängt die Luft mit Stickstoff, läßt 15—20 min im Dunkeln stehen und titriert sodann mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung zunächst rasch bis zur schwachen Gelbfärbung, verdünnt mit dem gleichen Volumen ausgekochten Wassers, setzt 0,5 ml Stärkelösung zu und titriert zu Ende. Die Blindprobe wird bis auf das Glühen der Substanz mit Magnesium wie die vorbeschriebene Analyse ausgeführt. 1 ml 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung entspricht 0,37455 mg As. H. Freytag

Für die gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Silicium in siliciumorganischen Verbindungen empfehlen V. A. Klimova, M. O. Koršun und E. G. Bereznickaja[1] nach einer kritischen Würdigung der Arbeiten anderer Autoren ihr im wesentlichen bereits früher beschriebenes Verfahren[2]. Die organische Si-haltige Substanz (3—12 mg) wird in einem Verbrennungsrohr ohne Füllung und ohne Zutritt von Sauerstoff rasch pyrolytisch bei 850—900° C zersetzt, die Zersetzungsprodukte werden mit einem großen Sauerstoffüberschuß vermischt und bei 900—950° C oxydiert (35—50 cm^3 O_2 je Minute). Störende Elemente (N, S, Halogene) werden außerhalb des Verbrennungsrohres aufgefangen. Unter diesen Bedingungen wird in vielen Si-Verbindungen kein SiC gebildet. Tetraalkylsilane jedoch erfordern den Zusatz eines Katalysators, der aus einem Gemisch von Cr_2O_3 (durch Verglühen von Ammoniumdichromat gewonnen) mit (bei 1200° C verglühtem) Asbest besteht und bei 900—950° C 3—4 Std im O_2-Strom entwässert wird. 100—200 mg des (durch Sieben vom Asbeststaub befreiten) Katalysators wird der Einwaage des Prüfstoffes beigegeben. Die Verbrennung erfolgt etwas langsamer als üblich (10—20 min) durch Annähern der Flamme an das offene Ende des Wägegläschens (also entgegengesetzt dem O_2-Strom). Die Berechnung des Gehalts an C, H und Si ergibt sich aus den Gewichten von CO_2, H_2O und (im Verbrennungsgläschen) SiO_2. Es wurden über 100 Si-organische Verbindungen analysiert, die Fehler betragen bis ± 0,3% für C und H, ± 0,4% für Si. Die Durchführung von Blindverbrennungen (Zucker) wird empfohlen. A. v. Wilpert

Zur Bestimmung des Siliciums in siliciumorganischen Verbindungen beschreiben Z. Šír und R. Komers[3] ein Verfahren, das auf der Mineralisierung der Substanz auf nassem Wege, Überführen der Kieselsäure in H_2SiF_6 und Messen der dazu notwendigen Menge 0,1 n Salzsäure beruht. Nach der Gleichung: $Si(OH)_4 + 6\,F^- + 4\,H^+ = SiF_6^{2-} + 4\,H_2O$ entspricht 1 ml 0,1 n Salzsäure 0,7015 mg Si. Das Verfahren ist für fast alle Arten von siliciumorganischen Verbindungen anwendbar. — *Ausführung.* Man wägt 20—80 mg Probe mit 3,5—8,5 mg Si ein. Die Mineralisierung wird je nach Art der Substanz etwas unterschiedlich durchgeführt. *Ester der Orthokieselsäure, Arylsilane, Aryl-alkylsilane* und *Polysiloxane* werden, soweit sie fest und nicht flüchtig sind und an der Luft nicht hydrolysieren, im Platintiegel

[1] Ž. anal. Chim. **11**, 223—232 (1956) [Russisch]. Akad. Wiss., Moskau.

[2] Klimova, V. A., M. O. Koršun und E. G. Bereznickaja: Dokl. Akad. Nauk. SSSR (N. S.) **96**, 81, 287 (1954); vgl. diese Z. **147**, 153 (1955).

[3] Chem. Listy **50**, 88—93 (1956) [Tschechisch]; Collect. czechoslov. chem. Commun. **21**, 873—879 (1956). Inst. organ. chem. Technol., Akad. Wiss. Prag (ČSR).

unmittelbar mit 0,5 ml etwa 20%igem Oleum und 0,1 ml rauchender Salpetersäure versetzt. Flüssige, nichtflüchtige und nichthydrolysierende Verbindungen wägt man aus einem kleinen Glasballon in das Oxydationsgemisch ein. Bei *Alkylsilanen* kommt die Einwaage zu mit Trockeneis gefrorenen 5 Tropfen 20%igem Oleum. Während des Rückwägens fügt man weitere 5 Tropfen Oleum hinzu und nach dem Erstarren 5 Tropfen rauchende Salpetersäure. Hierauf läßt man 2—3 mal bei Raumtemperatur für einige Minuten verflüssigen und wieder gefrieren. — *Arylhalogensilane* läßt man aus dem zum Einwägen dienenden Glasballon mit Capillare in ein Gemisch von 0,5 ml 92—95%iger Schwefelsäure und 0,1 ml konz. Salpetersäure einfließen. Man muß rasch arbeiten, um Verstopfen der Capillare zu vermeiden. Nach zuerst heftiger Reaktion versetzt man mit 0,5 ml Oleum. — *Alkylhalogensilane* werden in absolut trockene Ampullen mit feiner Ausfließcapillare eingewogen. Man tropft die Einwaage in einen Platintiegel, in dem sich 0,2 ml mittels Trockeneises gefrorenes Pyridin befindet. Wenn das Gemisch wieder fest geworden ist, fügt man 5 Tropfen 80%ige Schwefelsäure und 0,4 ml Oleum hinzu. Nach erneutem Festwerden überschichtet man mit 5 Tropfen rauchender Salpetersäure. In sämtlichen Fällen erwärmt man den Tiegel zunächst vorsichtig auf dem Sandbade, bis die Schaumbildung aufhört. Hierauf raucht man zur Trockne und erhitzt schließlich, bis der Rückstand weiß ist. Man schmelzt ihn nun mit 0,5—1,0 g Kaliumnatriumcarbonat, löst die Schmelze in wenig Wasser, spült in einen Titrationskolben, säuert mit 1 : 1 verdünnter Salzsäure schwach an und vertreibt das Kohlendioxyd durch mäßiges Erwärmen. Nach dem Auskühlen fügt man 6—10 Tropfen Indicatorlösung zu (Mischung von 120 ml 0,1%iger alkoholischer Lösung von Methylrot mit 100 ml 0,1%iger Bromkresolgrünlösung + 0,57 ml 0,1 n Natronlauge). Man neutralisiert zunächst angenähert mit 5%iger Natronlauge, dann genau mit 0,1 n Natronlauge und 0,1 n Salzsäure. Die maximal 50 ml betragende Flüssigkeit sättigt man alsbald mit neutraler Kaliumchlorid- oder Kaliumnitratlösung (gleicher Indicator), versetzt mit 10 ml 1%iger Ammoniumfluoridlösung (aus Ammoniak und Flußsäure hergestellt und genau neutralisiert) und fügt genau 20 ml 0,1 n Salzsäure zu. Der Säureüberschuß wird mit 0,1 n Natronlauge zurücktitriert. Endpunkt ist der Umschlag von Rot nach Grün. Die mitgeteilten Beleganalysen (34 Verbindungen) zeigen die sehr guten Ergebnisse. Die Fehler liegen meist im Bereich von wenigen Hundertstel Prozenten.

H. Freytag

2. Qualitative und quantitative Analyse

Zur Verbesserung der Acetylenbestimmung mit Silbernitrat empfehlen M. Šinglíar und V. Smejkal[1] die potentiometrische Titration des Ag^+-Überschusses mit Salzsäure. Dabei wird nicht das unverbrauchte $AgNO_3$ erfaßt, sondern auch das $AgNO_3$, das in dem Acetylid $Ag_2C_2 \cdot AgNO_3$ komplex gebunden ist. 1 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung entspricht also 1,302 mg C_2H_2. — *Ausführung.* In einen 400 ml-Becher pipettiert man 25 ml 0,1 n Silbernitratlösung, 5 ml der acetonischen Acetylenlösung und 50 ml 0,3%ige Natriumacetatlösung. Nach 10 min titriert man mit einem Potentiometer, einer Silberelektrode und einer gesättigten Kalomelelektrode, die in der Brücke Ammoniumnitrat enthält, den Silbernitratlösungsüberschuß mit 0,1 n Salzsäure zurück. Die Titration beendet man binnen 2—3 min. Ebenso titriert man 25 ml 0,1 n Silbernitratlösung als Blindversuch. Der Potentialsprung beträgt ungefähr 300 mV. Die Resultate zeigen einen mittleren relativen Fehler von 0,7%.

H. Freytag

[1] Chem. Zvesti **10**, 70–73 (1956) [Slowakisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Forsch.-Inst. Acetylenchem., Nováky (ČSR).

Verbindungen mit positivem Brom-Ion, wie z. B. *Alkylsulfonsäurebromid*, lassen sich nach B. Saville[1] dadurch empfindlich nachweisen, daß man sie mit Kaliumjodid + Natriumcyanid umsetzt, wobei Bromcyan entsteht. Letzteres ergibt mit Pyridin und Benzidin eine rote Farbreaktion[2]. Ebenso können auf diese Weise *Thiole, Disulfide, Alkylthiocyanate, Alkylthiosulfate, S-Alkyl-isothioharnstoffsalze und Ester von Thiolsäuren* nachgewiesen werden, wenn man sie vorher mit wäßriger Bromlösung in die entsprechenden Alkylsulfonsäurebromide überführt und dann das überschüssige Brom mit Phenol entfernt. — *Ausführung.* Man versetzt die wäßrige, bis zu $2 \cdot 10^{-7}$ Äquiv/ml der Thioverbindung enthaltende Lösung mit 1 Vol Bromwasser (gesätt. Lösung, mit Wasser 1:10 verdünnt), gibt dann 1 Vol 2%ige wäßrige Phenollösung zu, die 5% KBr enthält, mischt und versetzt nach 2 min mit 1 Vol 0,5%iger NaCN-Lösung und 5 Vol Reagens nach Aldridge (0,2 g Benzidinhydrochlorid + 10 ml 10%ige Salzsäure + 25 ml Pyridin mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt). Zur quantitativen Bestimmung kann die Farbintensität unter Verwendung von Grünfilter gemessen werden. G. Kainz

Zur Bestimmung langkettiger quaternärer Ammoniumsalze fällen J.-A. Gautier, J. Renault und F. Pellerin[3] das Kation zunächst bei p_H 4—5 mit Natriumtetraphenyloborat. Zur Filtrationshilfe wird Aluminiumchlorid[4] zugesetzt. Der Niederschlag wird über eine G 4-Fritte abgesaugt, in Aceton gelöst, durch Eindampfen im Vakuum und Trocknen bei 60°C vom Lösungsmittel befreit, in 10 ml wasserfreiem Dioxan in der Wärme aufgenommen und mit 0,05 n Perchlorsäure in Eisessig gegen Methylviolett titriert. Der relative Fehler beträgt meist weniger als 1%, in verdünnten Lösungen (0,25 mÄqu. in 100 ml) steigt er auf 3%.
K. Gassner

Mit der Chromatographie von Dinitrophenylhydrazonen und Dinitrobenzoaten beschäftigen sich nochmals F. E. Huelin und B. H. Kennett[5], nachdem F. E. Huelin bereits früher[6] gezeigt hat, daß diese Verbindungen mit Methanol-Heptan als mobiler Phase auftrennbar sind. Es werden korrigierte Tabellen für die R_f-Werte, die besonders bei den Dinitrobenzoaten sehr vom Reinheitsgrad des verwendeten Heptans abhängen, angegeben. G. Kainz

Semicarbazide und Semicarbazone von Aldehyden oder Ketonen sowie Thiosemicarbazide und Thiosemicarbazone liefern nach S. Ohkuma[7] mit Dimethylglyoxim in Gegenwart von o- oder p-Hydroxybenzaldehyden oder Alkoxybenzaldehyden spezifische, rote bis purpurrote Färbungen. In Abwesenheit der Hydroxy- oder Alkoxybenzaldehyde, also mit Dimethylglyoxim allein, geben Semicarbazide und Semicarbazone die gleichen Reaktionen, aber mit geringerer Empfindlichkeit, Thiosemicarbazide und Thiosemicarbazone liefern unter diesen Umständen gelbe bis orangegelbe Färbungen. — *Ausführung.* Man versetzt eine kleine Menge der Probe oder einen Tropfen ihrer äthanolischen Lösung mit einem Tropfen 3%iger salzsaurer Dimethylglyoximlösung und einem Tropfen 10%iger äthanolischer Vanillinlösung (oder äthanolischer p-Hydroxybenzaldehydlösung) und erhitzt im Wasserbad. Die Färbung tritt sofort oder innerhalb 5 min ein. In Gegenwart der

[1] Chem. and Ind. **1956**, 660. Chem. Defence Exper. Establ., Porton, Wilts. (England).
[2] Aldridge, W. N.: Analyst **70**, 474 (1945).
[3] Ann. pharmac. franç. **13**, 725—730 (1955). Faculté de Pharmacie, Paris.
[4] Geilmann, W., u. W. Gebauhr: diese Z. **189**, 161 (1953).
[5] Chem. and Ind. **1956**, 715. C. S. I. R. O., Homebush, N. S. W. (Australien).
[6] Austral. J. sci. Res., Ser. B, **5**, 328 (1952).
[7] J. pharmac. Soc. Japan **75**, 1249—1251 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.-fass. ref.) Nation. Hyg. Lab., Tokyo (Japan).

Vanillinlösung können noch 2 bis 5 μg Semicarbazid, Thiosemicarbazid, p-Acetaminobenzaldehydsemicarbazon oder 5-Nitrofurfurolsemicarbazon nachgewiesen werden, in Abwesenheit der Vanillinlösung liegen die Nachweisgrenzen bei 15 bis 30 μg. H. Freytag

Salze organischer Säuren mit S-Benzyl-isothioharnstoff können nach H. Morita und N. M. Miles[1] auch durch Röntgenpulverdiagramme identifiziert werden, was besonders dann von Vorteil ist, wenn man auf Grund von nahe beisammenliegenden Schmelzpunkten keine sichere Aussage machen kann. Die Pulver-Beugungsdaten der S-Benzylisothioharnstoffsalze von 25 aliphatischen Säuren und von verschiedenen ihrer Mischungen sind im Original angegeben. — *Arbeitsweise.* Die zu untersuchende Säure wird in 15—20 ml Alkohol gelöst, mit 1 n Lauge neutralisiert und mit einer wäßrigen Lösung von S-Benzyl-isothioharnstoff-hydrochlorid gefällt. Zur Aufnahme des Diagramms wird statt der meist üblichen Kupferantikathode Kobalt verwendet. G. Kainz

Über die polarographische Bestimmung von Acrylnitril berichtet M. N. Platonova[2], wobei frühere Befunde von W. L. Bird und C. H. Hale[3] im wesentlichen bestätigt werden. In 0,01 m Tetraäthylammoniumchloridlösung in 50%igem Alkohol im Konzentrationsbereich von 12—0,4 mmol/l Acrylnitril verläuft die Eichkurve (Stufenhöhe/Konzentration) geradlinig. Das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ bleibt (bei 1,5—6 mmol/l) konstant 2,05 V (bei eingebrachter Korrektur auf Spannungsabfall im Elektrolysengefäß). Die Reduktion des Acrylnitrils an der Quecksilbertropfelektrode verläuft irreversibel, vermutlich unter Bildung von Acetonitril. A. v. Wilpert

Die Bestimmung von Carbonylgruppen organischer Substanzen durch Oximierung mit Hydroxylammoniumacetat in wasserfreiem Eisessig beschreiben T. Higuchi und C. H. Barnstein[4]: Die Reaktion verläuft langsamer als in Pyridin/Alkohol[5], jedoch läßt sich selbst ein so langsam reagierendes Keton wie Acetophenon in 0,5 m Lösung mit 1 m Hydroxylammoniumacetatlösung bei Zimmertemperatur in 2 Std quantitativ umsetzen. Die gebildeten Oxime besitzen in Eisessig eine hinreichend geringe Basizität, so daß überschüssiges Reagens in ihrer Gegenwart mit Perchlorsäure titriert werden kann. Andererseits scheinen die Oxime solcher Verbindungen, in denen der Carbonyl-Kohlenstoff dialkylsubstituiert vorliegt, ausreichend basische Eigenschaften zu besitzen, um in Gegenwart von Hydroxylammoniumacetat potentiometrisch titrierbar zu sein. In diesen Fällen erhält man also bei der Titration mit Perchlorsäure 2 Potentialsprünge. Im Gegensatz zu bisher bekannten Methoden läßt sich die Bestimmung in Gegenwart organischer Säuren durchführen. Die Bestimmung ergibt bei 15 untersuchten Substanzen einen Gehalt von 97,4—100% der theoretischen Carbonylzahl. — *Darstellung von Hydroxylammoniumacetat.* Eine Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid in abs. Äthanol wird unter Kühlen in Eiswasser langsam mit einer gesättigten Lösung von Natriumhydroxyd in abs. Äthanol bis zum Umschlagspunkt von Phenolphthalein versetzt. Man filtriert vom ausgeschiedenen Natriumchlorid in eine Vorlage von überschüssigem Eisessig, engt die erhaltene Lösung unter Vakuum auf etwa 1/4 des ursprünglichen Volumens ein und versetzt zur Fällung von Hydroxylammoniumacetat mit genügend wasserfreiem Äther. Man filtriert, wäscht den Rückstand mit

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1081—1083 (1956). Dptm. Agric., Ottawa (Canada).

[2] Ž. anal. Chim. **11**, 310—312 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Budjonny-Ingenieur-Akad. für Nachrichtenübermittlung.

[3] Analyt. Chemistry **24**, 586 (1952); vgl. diese Z. **137**, 439 (1952/53).

[4] Analyt. Chemistry **28**, 1022—1025 (1956). Univ. Madison 6, Wis. (USA).

[5] Bryant, W. M. D., and D. M. Smith: J. Amer. chem. Soc. **57**, 57 (1935).

Äther und trocknet bei Zimmertemperatur. — *Reagenslösung.* Die 0,5 molare Lösung in Eisessig ist über den für eine Bestimmung in Frage kommenden Zeitraum bei Raumtemperatur titerbeständig, bei erhöhter Temperatur tritt jedoch Zersetzung ein. Zur Bindung des geringen Wassergehaltes von Eisessig und Perchlorsäuretitrierflüssigkeit wird ihnen eine genau errechnete Menge Essigsäureanhydrid zugesetzt. Ein Überschuß ist zu vermeiden, da sonst unter Bildung von Diacetylhydroxylamin Reagens verbraucht wird. — *Analyse.* 10 ml einer 0,5 m Hydroxylammoniumacetatlösung in wasserfreiem Eisessig werden in einem 100 ml-Meßkolben mit soviel Substanz versetzt, daß etwa die Hälfte des Reagenses verbraucht wird. Man läßt ungefähr 20 min bei Zimmertemperatur stehen. Liegen Ketone mit großer sterischer Hinderung vor, so wird in konzentrierterer Lösung die Reaktionszeit bis zu 24 Std — bei Zimmertemperatur — ausgedehnt. Falls sich das gebildete Oxim nicht titrieren läßt, wird nach einer Leerwertbestimmung mit 10 ml Reagenslösung das überschüssige Reagens titriert. Zur potentiometrischen Anzeige wird das Beckman-p_H-Meter, Modell H-2 mit Gaselektrode, als Bezugselektrode eine Kalomelelektrode, in der die gesättigte Kaliumchloridlösung durch 0,02 m Lithiumchloridlösung in Eisessig ersetzt worden ist, verwendet. Sehr schwer oximierbare Ketone, deren Oxime in Eisessig titrierbar sind, können unter mäßiger Temperaturerhöhung umgesetzt werden, da in diesem Falle auf die Titerbeständigkeit der Reagenslösung verzichtet werden kann. K. Gassner

Über die Trennung und Bestimmung von Mikromengen niederer Fettsäuren *(Ameisensäure, Essigsäure, Fluoressigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure)* berichten F. Bergmann und R. Segal[1]. Die Fettsäuren werden in ihre entsprechenden Hydroxamsäuren umgeformt, welche dann mit Hilfe der zweidimensionalen Papierchromatographie unter Verwendung der nachstehend genannten Lösungsmittelsysteme A und B voneinander getrennt werden. A: 95%iger Äthylalkohol-Dioxan-Wasser-Essigsäure (60 : 20 : 19 : 1); B: 95%iger Äthylalkohol mit 5% eines Gemisches von Ammoniak-Pyridin-Wasser (3 : 1 : 1). Durch direkte Oxydation der getrennten Verbindungen mit Jod entsteht Nitrit, das mit Sulfanilsäure-α-Naphthylamin colorimetrisch bestimmt wird. Weniger als 0,5 μg/ml Hydroxamsäure kann noch erfaßt werden. — *Arbeitsweise.* Die Analysenlösung (etwa 1 mg organische Säuren enthaltend) wird mit Ammoniak alkalisiert und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird 2mal mit je 1 ml 0,4 n alkoholischer Salzsäure extrahiert. Dann gibt man soviel ätherische Diazomethanlösung hinzu, bis eine bleibende Gelbfärbung entsteht. Nach 10 min wird der Reagensüberschuß durch Zugabe einiger Tropfen 0,4 n äthanolischer Salzsäure zerstört. Man fügt nun 2 ml Hydroxylaminlösung hinzu (1 ml 2 n Hydroxylaminsulfatlösung + 1 ml 3,5 n Natronlauge), läßt das Reaktionsgemisch 15 min bei Raumtemperatur stehen und engt es dann auf dem Wasserbad auf ein bestimmtes Ausgangsvolumen ein. Aliquote Teile davon (Mengen von 5—50 μg an organischen Säuren) werden auf Filterpapierbogen (Whatman Nr. 1) aufgetragen. Man entwickelt aufsteigend etwa 5 Std unter Verwendung von Lösungsmittelsystem B, trocknet die Papiere und chromatographiert anschließend im Winkel von 90° mit System A. Die entwickelten Kontrollchromatogramme werden zum Abgrenzen der einzelnen Verbindungen mit einer Lösung von 1%igem Eisen(III)-chlorid in 95%igem Äthanol, die 0,1%ig an Salzsäure ist, behandelt. (Die Hydroxylaminverbindungen erscheinen als violette Flecken vor gelbem Hintergrund.) — *Zur quantitativen Bestimmung* werden aus dem unbehandelten Hauptchromatogramm die entsprechenden Flecken herausgeschnitten und bei Raumtemperatur mit 5 ml 5%iger Natriumacetatlösung 15 min extrahiert. Das Eluat wird erst mit 0,5 ml 1%iger Sulfanilsäure in 25%iger wäßriger Essig-

[1] Biochemic. J. **62**, 542—546 (1956). Univ. Jerusalem (Israel).

säure, dann mit 5 Tropfen Jodlösung (1,3 g Jod in 100 ml Essigsäure) versetzt. Nach 4 min zerstört man das überschüssige Jod durch Zugabe von 2—3 Tropfen 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung, fügt anschließend 2 Tropfen α-Naphthylaminlösung hinzu (0,6% α-Naphthylamin in 30 vol%iger Essigsäure), verdünnt mit Wasser auf 6 ml, gießt die über dem Papier stehende Farblösung ab und mißt nach 10 min ihre Extinktion bei 520 mμ. Entsprechende Eichkurven werden aufgestellt. Nach dem beschriebenen Verfahren lassen sich Formiat, Acetat und Fluoracetat ohne Schwierigkeiten voneinander und von Propionat, Butyrat und Valerat trennen. Nachstehend sind die R_f-Werte der einzelnen Hydroxamsäuren genannt, die bei Verwendung von System B als beweglicher Phase erhalten werden: Formiat 0,25; Fluoracetat 0,37; Acetat 0,59; Propionat 0,68; Butyrat 0,76; Valerat 0,84.

K. Machner

Zur Trennung der höheren Fettsäuren durch Fraktionierung ihrer Methylester verfährt L. K. Obuchova[1] in der Hauptsache nach dem Verfahren von T. Z. Raine und F. H. Garmer[2]. — *Ausführung.* Man versetzt die Prüflösung mit $NaHCO_3$, destilliert die neutralen organischen Verbindungen mit Wasserdampf ab, säuert den Rückstand mit einem geringen Überschuß an 1 n Schwefelsäure an und destilliert die freien Säuren mit Wasserdampf ab. Die Säuren werden dann mit 0,1 n Natronlauge neutralisiert (Phenolphthalein), behutsam eingedampft, im Rückstand werden sie mit $KHSO_4$ wieder in Freiheit gesetzt und mit einigen (je 2—3 ml) Benzolportionen extrahiert. In einem kleinen Teil führt man eine Kontrolltitration mit 0,1 n alkohol. Natronlauge aus mit etwa 1,5—2% Fehler; der Hauptteil wird mit Diazomethan wie folgt methyliert. Man gibt zu 3 ml einer Lösung von festem KOH in Hydrazinhydrat (1:5 Gew.-Teilen) tropfenweise eine 50%ige alkoholische Chloroformlösung, fängt die gelben CH_2N_2-Dämpfe (Abzug!) in Benzol auf und setzt diese Lösung tropfenweise zur Prüflösung. Erst nach dem Methylieren darf der Trägerstoff zugesetzt werden, der aus einem Gemisch von 20 ml Autobenzin und 10 ml Leuchtpetroleum besteht, das man zuvor durch wiederholte Behandlung mit konz. H_2SO_4 (Waschen mit Wasser, Sieden mit Alkalilösung) gereinigt hat (Siedebereich 60—200° C). Das Gemisch der Methylester und Trägersubstanz (Gesamtvolum 45—50 ml) wird sodann rektifiziert, wobei ein Lewin-Aufsatz (Nichromspirale) am Kolonnenapparat mit 50 theoretischen Böden eine gute Trennung ergibt. Es destillieren (zu 94—104%) die Ester der Buttersäure bei 95—120° C, Valeriansäure bei 125—145° C, n-Capronsäure bei 150—170° C, n-Oenanthsäure bei 170—190° C, n-Caprylsäure bei 195—215° C gut trennbar ab. A. v. Wilpert

Den Alkaligehalt von Salzen organischer Säuren bestimmt S. M. Blaug[3] so, daß er das gelöste Salz mit einem Kationenaustauscher (H-Form) behandelt und die entstehende freie Säure wieder mit Alkali zurücktitriert. Zur *Analyse von Natriumcitrat* läßt man eine Lösung von 0,5 Milliäquiv. des Salzes in 10 ml Wasser durch eine Säule (20×1 cm) von Amberlite IR-120 (10 g) mit der Geschwindigkeit von 0,15 ml ml Harz/min fließen und wäscht mit 4×10 ml Wasser. Die freie Säure wird im Eluat mit 0,1 n Lauge gegen Phenolphthalein als Indicator titriert. Durch Nachwaschen mit 50 ml Wasser überzeugt man sich von der Vollständigkeit der Elution. — Analog werden *Natriumlactat*, *Natriumsalicylat* (75%iges Äthanol als Lösungsmittel) und pharmazeutische Zubereitungen (Injektionslösungen), die diese Salze enthalten, analysiert. Dextrose stört nicht. Die Analysenfehler betragen bis zu etwa ± 1,8%.

G. Kainz

[1] Ž. anal. Chim. **11**, 193–197 (1956) [Russisch]. Akad. Wiss. UdSSR, Moskau.

[2] Trans. Faraday Soc. **47**, 896 (1951).

[3] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **45**, 274—275 (1956); State Univ. College of Pharmacy, Iowa City (USA).

Die Bestimmung von Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure in ihren sauren und neutralen Kupfersalzen beschreibt J. Gauthier[1]. Die Probe wird mit Wasser und 10 ml konz. Phosphorsäure (85%) unter Zugabe einiger Glasperlen in einem 150 ml-Kjeldahl-Kolben (Länge 35 cm) gebracht, dessen Halsende (Schliffhülse) mit dem knieförmig gebogenen Ansatz (Schliffkern) eines absteigenden Birnenkühlers verbunden ist. Man destilliert über freier Flamme dreimal das jeweils zugesetzte Wasser völlig ab, ohne daß das Destillationsgut erstarrt. (Bei zu starkem Eindampfen kam es durch Zersetzung von Glas zu Chlor- bzw. Chlorwasserstoffentwicklung.) Die übergehende Säure wird in mit einigen Tropfen Natronlauge versetztem Wasser als Vorlage aufgefangen und während der Destillation laufend gegen Phenolphthalein oder gegen einen Phenolphthalein-Bromthymolblau (1 : 1)-Mischindicator mit Lauge titriert. Zur Vermeidung der bei der Bestimmung von Ameisensäure auftretenden Störungen durch Reduktion von Cu-Ionen, wird Kupfer vor der Destillation mit Natronlauge abgetrennt. K. Gassner

Der Nachweis von Essigsäure oder Acetat in Ameisensäure und Formiaten läßt sich nach F. Feigl und C. Stark[2] durch *pyrogene Zersetzung zu Acetaldehyd* führen. Der Acetaldehyd wird an der Blaufärbung von Nitroprussid-Morpholin-Reagens[3] erkannt. — *Verfahren.* In einem Mikroreagensglas vermengt man einen Tropfen der zu prüfenden Ameisensäure mit Calciumcarbonat in geringem Überschuß (bei Salzen entfällt der Calciumcarbonatzusatz) und trocknet die Masse. Dann bringt man ein mit Reagenslösung (Herstellung siehe [3]) getränktes Filtrierpapier an die Öffnung des Glases und erhitzt über einem Mikrobrenner. In Gegenwart von Acetat entsteht ein blauer Fleck, dessen Farbintensität von der vorhandenen Acetatmenge abhängt. Essigsäuregehalte von weniger als 0,4% lassen sich noch sicher nachweisen.
K. Gassner

Für die Mikrobestimmung von Acetylgruppen prüften S. Mizukami, T. Ieki und Ch. Koyama[4] die jodometrische Methode und führten grundlegende Versuche mit Vakuumdestillation durch. Es zeigte sich, daß die Destillation verkürzt werden kann und daß bei Ersatz der Essigsäuretitration durch die Rücktitration eine Acetylbestimmung mit einem Fehler von $\pm$ 0,3% möglich ist. In einer weiteren Arbeit[5] wird über die jodometrische Titration berichtet, wobei die überschüssige, zur Hydrolyse zugesetzte Natronlauge zunächst durch den Kationenaustauscher Amberlite IR 120 entfernt wird. Untersuchungen über die Apparatur, Fehler des Harzes und Blindwerte führen zu der Feststellung, daß die Bestimmung mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,5% durchgeführt werden kann. Hildegard Pluskal

Zur Bestimmung von Thioharnstoff und Tetramethylthioharnstoff hat M. K. Joshi[6] die von R. Cuthill und C. Atkins[7] angegebene Methode, bei der Thioharnstoff durch alkalische Jodlösung zu Harnstoff und Natriumsulfat oxydiert und der Überschuß an Jod mit Natriumthiosulfat zurückgemessen wird, erneut bearbeitet. Hierbei fand Verf., daß verschiedene Bedingungen (z. B. Konz. der

[1] Bull. Soc. chim. France **1956**, 657—660. Faculté Sciences, Lyon (Frankreich).
[2] Chemist-Analyst **45**, 46—47 (1956). Min. Agric. Rio de Janeiro (Brasilien).
[3] Feigl, F., u. C. Stark: Chemist-Analyst **45**, 39 (1956); vgl. diese Z. **154**, 373 (1957).
[4] J. pharmac. Soc. Japan **76**, 465—466 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Shionogi & Co, Ltd., Imafuku, Amagasaki, Hyogo (Japan).
[5] Mizukami, S., u. T. Ieki: J. pharmac. Soc. Japan **76**, 467—468 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.)
[6] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 509—513 (1956). Hindu Univ., Banaras.
[7] J. Soc. chem. Ind. (London) **56**, 5 T (1937).

Lauge: 1—3 n; 2—3facher Jodüberschuß, Reaktionszeit von 30 min) eingehalten werden müssen, um reproduzierbare Resultate zu erhalten. — *Arbeitsweise.* 4—64 mg Thioharnstoff werden mit genügend Natronlauge versetzt, um eine NaOH-Konzentration von 1 n bis 3 n zu erreichen. Dann gibt man eine gemessene Menge 0,1 n Jodlösung zu, neutralisiert nach 30 min Reaktionszeit mit 2 n Salzsäure, setzt 5 ml Pufferlösung (8 g Borax + 4 g Borsäure auf 100 ml) zu und titriert den Überschuß an Jod mit 0,1 n Arsenitlösung bis zum Verschwinden der Jodstärkereaktion. G. Kainz

Zur Bestimmung des Äthylenglykols und seines Monomethylesters benutzen I. M. Jurist und Ju. F. Firsova[1] ein aus den Arbeiten von L. N. Petrova[2] sowie A. Verley und F. Bölsing[3] entwickeltes Verfahren. Es beruht darauf, daß Äthylenglykol und sein Monomethylester bereits ohne Erwärmung mit Essigsäureanhydrid im Beisein von entwässertem Natriumacetat acetyliert werden. — *Ausführung.* Man gibt zu 5 ml Essigsäureanhydrid die Einwaage (~ 1 g Äthylenglykol oder dessen Monomethylester) und 3 g (6 Std bei 60—320° C entwässertes) Natriumacetat, verschließt den Kolben und fügt nach $4^1/_2$ –5 Std 50 ml CO_2-freies, heißes (80° C) Wasser zu. Nach dem Abkühlen wird mit 0,5 n Alkali gegen Phenolphthalein bis zur schwachrosa Farbe neutralisiert, man gibt dann 50 ml 1 n Alkalilösung zu, kocht 15 min und titriert nach dem Abkühlen den Laugeüberschuß mit 1 n Säure bis zur schwachrosa Farbe zurück. Der Gehalt an Äthylenglykol oder Ester wird nach der Formel berechnet: Prozent Substanz $= (a - b) \cdot A \cdot N \cdot 100/c$, wobei a die Alkalimenge zur Verseifung, b die Millliter Säure, c die Einwaage, A die Grammmenge der Substanz, die 1 ml 1 n Alkali entspricht (0,03103 für Äthylenglykol, 0,07609 für den Ester) und N die Normalität der Alkalilösung bedeuten. Die Beleganalysen weisen einen absoluten Fehler von ± 0,5% auf. A. v. Wilpert

Zur papierchromatographischen Trennung aliphatischer Dicarbonsäuren, die z. B. nach Ozonolyse oder Kaliumpermanganatabbau von Polyen- oder Polyinsäure anfallen, hat A. Seher[4] das Verfahren von A. G. Long, J. R. Quayle und R. J. Stedman[5] überarbeitet. Dieses Verfahren besteht darin, die zu bestimmenden Dicarbonsäuren zunächst in ihre Ammoniumsalze überzuführen, diese mit Äthanol/Ammoniak als mobiler Phase zu chromatographieren und sodann mit Ninhydrin sichtbar zu machen. A. Seher[4] zeigt nun, daß für die Lage der R_f-Werte die Alkoholkonzentration sehr entscheidend ist, während die Ammoniakkonzentration zwischen 0,7 n und 3 n variieren darf, ohne die R_f-Werte zu beeinflussen. — *Arbeitsweise.* Zur Chromatographie verwendet man vorteilhaft die Papiersorte Nr. 2040a von Schl. & Sch., die eine große Saugfähigkeit aufweist und in 24 Std Steighöhen bis 35 cm zu erreichen gestattet. Als mobile Phase dient 78%iger Alkohol, der 1 n an Ammoniak ist. Das Chromatogramm wird etwa 24 Std laufen gelassen und dann an der Luft 2—3 Std getrocknet. Nach Besprühen mit Ninhydrinlösung (200 mg Ninhydrin + 50 mg Ascorbinsäure in 100 ml Alkohol) erhitzt man das Chromatogramm im Trockenschrank auf 120° C, wobei an den Stellen, an denen sich die Ammoniumsalze der Dicarbonsäuren befinden, rotviolette Farbflecken hervortreten. Nach dem im Original angegebenen Beispiel können 9 Dicarbonsäuren (Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Pimelin-, Kork-, Azelain- und Sebacinsäure) glatt voneinander getrennt werden. G. Kainz

[1] Ž. anal. Chim. **11**, 205—207 (1956) [Russisch].
[2] Ž. anal. Chim. **8**, 61 (1953); vgl. diese Z. **142**, 307 (1954).
[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 3354 (1901); vgl. diese Z. **41**, 441 (1902).
[4] Fette u. Seifen **58**, 401 –403 (1956). Univ. u. Inst.Fettforsch., Münster W.
[5] J. chem. Soc. (London) **1951**, 2197.

Die Titration von N-Carboxy-α-aminosäureanhydriden mit Natriummethylat in wasserfreier Lösung, wie sie früher von A. Berger, M. Sela und E. Katchalski[1] beschrieben wurde, ist von D. G. H. Ballard, C. H. Bamford und F. J. Weymouth[2] überprüft worden, da der Reaktionsablauf während der Titration nicht den früher gemachten Angaben entspricht. Natriummethylat katalysiert die Polymerisation vieler Anhydride, und beim Einwirken auf N-Carboxy-α-aminosäureanhydride kommt es zur Bildung von Hydantoinderivaten und cyclischen Polypeptiden unter Freiwerden von Kohlendioxyd. Die Titration ist also eine Bestimmung von bei der Polymerisation der Anhydride entstandenem CO_2. Es muß daher darauf geachtet werden, daß kein CO_2 aus der Lösung entweicht. Die günstigsten Titrationsbedingungen sind niedrige Anhydridkonzentration (möglichst unter 0,05 m), ein Medium, in dem CO_2 leicht löslich ist, und rasche Zugabe der Maßlösung unter möglichst geringem Schütteln. Folgendes *Verfahren* wird empfohlen: Man löst 0,2—0,5 Millimole der Probe in 10 ml Äthylacetat, Chloroform, Aceton oder Äther und titriert mit 0,1 m Natriummethylatlösung [die Maßlösung wird mit Methylalkohol und Benzol (1:1) angesetzt] unter Verwendung von methanolischer Thymolblaulösung als Indicator. Die Titration soll innerhalb 1 min beendet sein. Kräftiges Schütteln ist zu vermeiden; es ist ratsam, die Lösung zu kühlen. Die Bestimmung kann auch indirekt durchgeführt werden, indem man einen Überschuß an Natriummethylat zu der Probelösung gibt, der dann mit eingestellter methanolischer Benzoesäurelösung zurücktitriert wird. K. Machner

Über die säulenchromatographische Trennung der p-Jodophenylsulfonylderivate („Pipsyl"-Derivate) von Aminosäuren berichten M. C. Corfield, J. C. Fletcher und A. Robson[3]. Die *Derivate von Isoleucin, Leucin, Phenylalanin, Valin, Methionin und Prolin* werden mit Hilfe einer 20 cm langen Säule (0,9 cm ⌀) getrennt, die mit Celite 545 beschickt wird. Stationäre Phase ist Phosphat-Citratpuffer (p_H 7,2), den man doppelt so stark nimmt, als er von McIlvaine angegeben wird. Die bewegliche Phase wird von einem Gemisch aus Methyläthylketon und Chloroform (mit der genannten Pufferlösung gesättigt) gebildet. Das Gemisch enthält zunächst 50% von dem Keton, für Prolin wird der Gehalt auf 60% Methyläthylketon erhöht. Der Erfolg der Trennung hängt von der genauen p_H-Einstellung und der richtigen Zusammensetzung des Lösungsmittelsystems ab. — Die Trennung der *Derivate von Alanin, Glycin, Threonin, Serin, Glutamin- und Asparaginsäure* wird an einer mit Phosphat-Citratpuffer (p_H 5,2) (McIlvaine) imprägnierten Säule (10×0.9 cm) durchgeführt. Eluiert wird mit Gemischen von Butanol-Chloroform von zunehmendem Butanolgehalt (3 bis 25%). Besser als die stufenweise ist die kontinuierliche Steigerung des Butanolgehaltes (Gradient-Elution). Im Original ist eine einfache Vorrichtung zur Durchführung dieser Gradient-Elution abgebildet. K. Machner

Kohlenhydrate. *Ein einfaches Verfahren zur cerimetrischen Bestimmung* beschreibt N. N. Sharma[4]. Entsprechend den Reaktionen: $CH_2OH—(CHOH)_4—CHO + 6\,O \rightarrow 6\,HCOOH$ und $CH_2OH—CO—(CHOH)_3—CH_2OH + 7\,O \rightarrow 5\,HCOOH + CO_2 + H_2O$ werden für Aldohexosen 12, für Ketohexosen 14, für Aldopentosen sinngemäß 10 Äquivalente Cer(IV)-ion durch Reduktion verbraucht. Man versetzt eine gemessene Menge der Zuckerlösung mit etwa um 100% überschüssiger Cer(IV)-sulfatlösung (siehe unten), erhitzt den Reaktionsansatz insgesamt 15 min unter

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1554 (1953); vgl. diese Z. **147**, 217 (1955).

[2] Analyst **81**, 305—308 (1956). Courtaulds Ltd., Maidenhead, Berks. (England).

[3] Chem. and Ind. **1956**, 661—662. Wool Industries Res. Assoc., Torridon, Headingley, Leeds, 6 (England).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 423—426 (1956). Univ. Allahabad (Indien).

Rückfluß zum Sieden und titriert den Überschuß an Cer(IV)-sulfat nach einem früher vom Verf. beschriebenen Verfahren[1] zurück. Disaccharide müssen vor der Oxydation erst durch Hydrolyse in Monosaccharide umgewandelt werden. Die Arbeit enthält Tabellen mit den Analysenwerten für Glucose, Fructose, Saccharose, Lactose und Xylose. — *Cer(IV)-sulfatlösung.* Man fällt aus einer wäßrigen Ceriammoniumnitrat (CAN)-Lösung durch Ammoniakzusatz das Cerihydroxyd aus, wäscht die Fällung gut aus und löst sie in 5 n Schwefelsäure oder man löst die äquivalente Menge CAN unmittelbar in 5 n Schwefelsäure. K. Söllner

Für die Fraktionierung von Kohlenhydraten an Kohle geben P. Andrews, L. Hough und D. B. Powell[2] ein abgeändertes *Verfahren* an. Es wird eine flache Säule aus Aktivkohle verwendet, die auf folgende Weise hergestellt wird: Man gießt soviel Zellstoffaufschlämmung auf einen Büchner-Trichter mit Sinterplatte (10 cm Durchmesser), bis sich eine 1 cm dicke Schicht gebildet hat. Dann gibt man vorsichtig eine Aufschlämmung von Aktivkohle darauf, bis eine weitere 4 cm dicke Schicht entstanden ist. Vor der Verwendung wird diese flache Säule mit wäßrigem Äthanol und dann mit Wasser gewaschen. Wasser und wäßriges Äthanol passieren diese Säule mit einer Geschwindigkeit von etwa 2 Litern in 24 Std. Die Trennungsergebnisse einer solchen Säule sind vergleichbar mit denjenigen, die an einer Kohle-Celitesäule gewonnen werden. L. Acker

Zum Nachweis von Kohlenhydraten auf Papierchromatogrammen (P. C.) besprühen L. M. Wolfrom und J. B. Miller[3] das entwickelte P.C. mit einer 1%igen Lösung von Natriumperjodat und 3—4 min später mit einer 1%igen Kaliumpermanganatlösung. Das erste Reagens oxydiert die Kohlenhydrate zu Dialdehyden, die ihrerseits das nachfolgende Permanganat zu Mangandioxyd reduzieren. Um die Flecken von Mangandioxyd, die bei geringer Konzentration schlecht erkennbar sind, besser sichtbar zu machen, wäscht man den Überschuß an Permanganat mit Wasser aus und besprüht das P.C. mit Benzidinlösung (1 g Benzidin, 8 g Trichloressigsäure, 20 ml Eisessig, 12 ml Wasser, 160 ml Äthanol). Durch die entstehende Blaufärbung lassen sich noch 0,5 μg Mannit, 2,4 μg Glucose oder 7,8 μg Saccharose nachweisen. G. Kainz

Ionophorese von Oligosacchariden als N-Benzylglykosylammoniumion. S. A. Barker, E. J. Bourne, P. M. Grant und M. Stacey[4] haben festgestellt, daß eine Papierionophorese von Oligosacchariden gelingt, wenn ihre Wanderung als N-Benzylglykosylammonium-Ionen[5] beobachtet wird, und daß die Wanderung von Hexosen eindeutig von ihrem Molekulargewicht abhängt, wenn die Wanderweiten auf diejenige von Glucose bezogen werden. — Der reduzierende Zucker wird in üblicher Weise auf Whatman-Papier-Nr. 3 aufgebracht und mit einer Lösung überdeckt, die aus 1 ml Benzylamin in 9 ml Methanol und 5 ml 10 n Ameisensäure besteht. Zur Reaktion zum Glykosylamin wird 5 min auf 95° C erhitzt. Dann wird 6 Std mit 600 V/55 cm in einer Lösung elektrolysiert, die aus 600 ml 5%iger Natronlauge und 400 ml 90%iger Ameisensäure hergestellt ist (p_H-Wert 1,8). Anschließend wird bis zur Entfernung aller Ameisensäure getrocknet und mit Silbernitrat oder mit Perjodat gekennzeichnet. Ausgewertet wird das Verhältnis der Entfernungen zwischen dem N-Benzylglykosylammoniumfleck und dem des unveränderten

[1] Sharma, N. N., u. R. C. Mehrotra: Anal. chim. Acta **11**, 417 (1954); **13**, 409 (1955); vgl. diese Z. **147**, 201 (1955); **152**, 379 (1956).

[2] Chem. and Ind. **1956**, 658. Univ. Bristol (England).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 1037 (1956). State Univ., Columbus 10, Ohio (USA).

[4] Nature (London) **177**, 1125 (1956). Univ. Birmingham (England).

[5] Bayly, R. J., and E. J. Bourne: Nature (London) **171**, 385 (1953).

Zuckers einerseits und zwischen dem N-Benzylglykosylammoniumfleck und unveränderter Glucose andererseits, was ohne weiteres möglich ist, da die Reaktion mit Benzylamin nicht vollständig verläuft. Die so bestimmten „Beweglichkeiten" sind dem Molekulargewicht umgekehrt proportional und sinken z. B. vom Hexosedisaccharid bis zum Hexosehexasaccharid vom Wert 0,71/0,78 bis auf 0,33 ab. Die Stereochemie ist fast ohne Einfluß. K. Cruse

Zur mikroskopischen Identifizierung kleinster Mengen D-Mannose(I) und D-Lyxose(II) benutzen L. M. White und G. E. Secor[1] in Fortführung früherer Arbeiten[2] die charakteristischen Kristallformen der Phenylhydrazone dieser Zucker. Man läßt Lösungen von I oder II bzw. die entsprechenden Eluate aus Papierchromatogrammen auf einem konkav geschliffenen Objektträger bei Raumtemperatur eintrocknen, gibt 1 μl Phenylhydrazin (Ph)-Wasser (siehe unten) auf den Rückstand und bedeckt mit einem Tropfen Mineralöl. In gleicher Weise arbeitet man mit Ph-Essigsäure-Reagens (siehe unten). Die Bildung der Kristalle beobachtet man mit 25- bzw. 100facher Vergrößerung und vergleicht mit den unter Verwendung von Reinsubstanzen entstandenen. Auf analoge Weise läßt sich D-Fucose nachweisen, während D-Fructose (bzw. D-Glucose) und D-Arabinose als Phenylosazone identifiziert werden können. Die charakteristischen Kristallformen werden im Original beschrieben. Die Identifizierung gelingt noch mit 1 μg Reinsubstanz oder mit 10 μg Eluatrückstand. *Ph-Wasser.* 80 mg Ph werden mit 1 ml Wasser bis zur Lösung geschüttelt. *Ph-Essigsäure-Reagens.* 80 mg Ph werden mit 1 ml 50(v/v)%iger Essigsäure bis zur Lösung geschüttelt. Beide Reagentien sind täglich frisch zu bereiten. K. Söllner

Papierionophorese von Polyhydroxyverbindungen. Über systematische Untersuchungen zur Papierionophorese von Polyhydroxyverbindungen berichten J. L. Frahn und J. A. Mills[3]. Die Substanzen werden in 0,1 m Lösung auf Whatman-Papier Nr. 4 aufgebracht, das zuvor mit Pufferlösung getränkt ist. Verwendet werden (I) Boraxlösung vom p_H-Wert 9,2 (1,92%ig), eine Lösung von 19,8 g Arsentrioxyd im Liter 0,13 n Natronlauge (II) mit dem p_H-Wert 9,6, ferner (III) basische Bleiacetatlösung und (IV) 0,1 n Natronlauge. *Polyalkohole* wandern in III als Kationen, in allen übrigen Lösungen als Anionen. Untersucht und verglichen werden die Wanderweiten nach 2 Std Elektrolyse mit 17 V/cm. Identifiziert wird a) durch Tränken in Anilin (0,1 m) + Pikrinsäure (0,2 m) in Aceton und Erhitzen auf 100° C *(reduzierende Zucker, Saccharose und Raffinose)*, b) durch Besprühen mit einer Lösung von 0,1% Kaliumpermanganat und 0,2% Chromsäure in 2 n Schwefelsäure und Beobachten nach 1 Std oder c) mit 1%iger Chromsäure in 2 n Schwefelsäure *(für Glykole und Zucker)*, wenn nach 1 Std noch mit alkoholischer Diphenylcarbazidlösung besprüht wird. b) und c) sind vor allem für *nichtvicinale Diole* geeignet. Arsenit muß vorher mit Wasserstoffperoxyd oxydiert werden. *Butan-1,4-* und *Pentan-1,5-diol* wandern in I nicht, *1,2- und 1,3-Diole* nur langsam. *2,3- und 2,4-Butandiole* werden leicht getrennt, ebenso *Pentan-2,4-diol* und *2-Methyl-pentan-1,3-diol*, die beide zwei Flecken liefern, die auf Isomere zurückgeführt werden. Verglichen werden die Wanderweiten von *Glucose, Mannose, Fructose, Mannit, Dulcit, Sorbit, Ribose, Rhamnose, Sorbose, Pentaerythrit, Xylose, Galaktose und Arabinose.* — In Metavanadatlösung vom p_H-Wert 8,6 sind Sorbit, Mannit und Dulcit trennbar. K. Cruse

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1052—1053 (1956). Dptm. Agric., Albany, Calif. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **27**, 1016, 1998 (1955); vgl. diese Z. **150**, 384 (1956); **153**, 315 (1956).

[3] Chem. and Ind. **1956**, 578—579. C. S. I. R. O., Div. of Biochemistry a. General Nutrition, Adelaide (Australien).

Kalium-äthylxanthogenat kann man nach M. J. Maurice[1] potentiometrisch mit Kupfer(II)-acetat titrieren. Ebenso läßt sich auf diese Weise Schwefelkohlenstoff, der durch Reaktion mit alkohol. Lauge in Xanthogenat übergeführt werden kann, bestimmen. — *Arbeitsweise.* Die meist alkalisch vorliegende Probelösung (äquivalent mit 1—10 mg Schwefelkohlenstoff) wird mit 0,1 n Essigsäure auf p_H 7 gebracht und unter Rühren mit 0.02 n Kupferacetatlösung, die je Liter 6 ml 1 n Essigsäure enthält, titriert. Als Indicatorelektrode dient Kupfer, als Bezugselektrode eine Kalomelelektrode. G. Kainz

Zur chromatographischen Trennung und Bestimmung einiger aromatischer Nitroverbindungen geben W. R. Edwards jr., O. S. Pascual und C. W. Tate[2] in Fortsetzung einer früheren Mitteilung[3] chromatographische und spektralphotometrische Daten von etwa 30 Substanzen bekannt. In 0,01 molarer oder im Falle geringerer Löslichkeit verdünnteren Lösungen in Benzol wurden R-Werte an Kieselsäure (Mallinckrodt), Magnesiumoxyd (Merck) und Aluminiumoxyd (Merck) bestimmt. Als Entwicklungsflüssigkeit diente Benzol mit 3 bzw. 5% Aceton. Die Positionen farbloser oder schwach gefärbter Nitroverbindungen wurden mit 6 n Natronlauge, Aminoverbindungen mit alkalischer Permanganatlösung und Nitrosoverbindungen mit Salzsäure-Resorcinlösung markiert. Jedes der verwendeten Adsorbentien wurde durch Bestimmung des R-Wertes von o-Nitranilin charakterisiert. Auf Grund der ebenfalls bestimmten chromatographischen Nachweisgrenzen und Absorptionsmaxima im UV- und sichtbaren Bereich ließen sich z. B. in 0.0045 Mol p-Nitrosodimethylanilin noch etwa 1% p,p-Azoxydimethylanilin und rund 0,2% p-Nitrodimethylanilin bestimmen. Andererseits konnte eine beträchtliche Verschiebung des R-Wertes von p-Nitrodimethylanilin in Benzol durch geringe Mengen Nitrobenzol beobachtet werden. Dieser Effekt scheint stets gegeben, falls Substanzen in Struktur oder polarem Verhalten sehr ähnlich sind, vom Lösungsmittel sich jedoch stark unterscheiden. K. Gassner

Mikronachweise von N-Nitrosoverbindungen führen F. Feigl und C. Costa Neto[4] mit Hilfe der bei der Hydrolyse abgeschiedenen salpetrigen Säure durch. $> N—NO + H_2O \rightleftharpoons > NH + HNO_2$. Die Hydrolyse kann in Lösung oder durch Erhitzen mit hydratisiertem $ZnSO_4$ oder $MnSO_4$ durchgeführt werden. Die abgespaltene salpetrige Säure kann durch Farbreaktion mit Griesschem Reagens oder durch Fällung mit Amidosulfonsäure und $BaCl_2$ nachgewiesen werden. Die Nachweisgrenze beträgt je nach Substanz und Arbeitsweise 0,5—15 μg. — *Nachweis mit Griesschem Reagens.* Man versetzt 1 Tropfen Reagens und 1 Tropfen Salzsäure (1:1) in einem Mikroröhrchen mit 1 Tropfen Untersuchungslösung und erhitzt auf dem Wasserbad. Bei Gegenwart von Nitrosaminen entsteht eine rotviolette Färbung. Zur Bereitung des Reagenses vermischt man gleiche Volumina einer 1%igen Lösung von Sulfanilsäure in 30%iger Essigsäure und einer 0,1%igen Lösung von l-Naphthylamin in 30%iger Essigsäure. — *Nachweis mit Amidosulfonsäure.* Man behandelt 1 Tropfen Untersuchungslösung in einem Mikroröhrchen mit 1 Tropfen Reagens und erhitzt notfalls etwas in heißem Wasser. Die Anwesenheit von Nitrosaminen zeigt sich an der Bildung eines Niederschlags oder einer Trübung. Die Durchführung einer Blindprobe wird empfohlen. Zur Bereitung des Reagenses

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 583—586 (1956). N. V. Onderzoekingsinst. Arnhem (Holland).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 1045—1046 (1956). State Univ., Baton Rouge, La. (USA).

[3] Edwards jr., W. R., and C. W. Tate: Analyt. Chemistry **23**, 826 (1951); vgl. diese Z. **136**, 373 (1952).

[4] Analyt. Chemistry **28**, 1311—1312 (1956). Minist. Agricult., Rio de Janeiro (Brasilien) und Univ. Cincinnati, Ohio (USA).

werden 5 g krist. Bariumchlorid + 5 g Amidosulfonsäure in 100 ml einer Mischung aus gleichen Teilen Dioxan und Wasser gelöst. Vor Gebrauch muß die Lösung filtriert werden. *Nachweis durch Erhitzen mit hydratisierten Salzen.* Man versetzt 1 Tropfen Untersuchungslösung oder ein wenig feste Substanz in einem Mikroröhrchen mit einigen Centigrammen hydratisiertem $MnSO_4$ oder $ZnSO_4$ und bedeckt die Öffnung des Röhrchens mit einem Stückchen Filterpapier, das man vorher mit Griessschem Reagens befeuchtet hat. Dann erhitzt man mit einem Mikrobrenner und beobachtet bei Anwesenheit von Nitrosaminen einen rotvioletten Fleck.

Hildegard Pluskal

Zur Bestimmung von Xylenolen und Äthylphenolen mittels Verteilungschromatographie auf Silicagel bereitet man nach J. Franc[1] eine etwas längere (80–90 cm), aber sonst gleiche Säule wie für die Bestimmung von Kresolen angegeben[2]. Die Arbeitsweise ist auch im wesentlichen die gleiche wie früher beschrieben[2]. *Die Eichkurven* für *3,5-Dimethylphenol*, *o-Kresol* und *m-Äthylphenol* ermittelt man etwas abweichend. 2 Std nach Entwicklung der Färbung mit dem Gibbsschen Reagens im 500 ml-Meßkolben pipettiert man 100 ml in einen Scheidetrichter, fügt 20 ml 2%ige Essigsäure und 25,0 ml Amylalkohol hinzu, schüttelt, läßt die untere Schicht ab, filtriert die obere durch ein trocknes Filter und genau 30 min nach der Essigsäure-Zugabe spektrophotometriert man gegen einen ebenso bereiteten Blindansatz bei den Wellenlängen der Absorptionsmaxima der gefärbten Verbindungen. Diese Wellenlängen sind bei 3,5-Dimethylphenol 6410, bei m-Äthylphenol 5640 und bei o-Kresol 4870 Å. Für die eigentliche Analyse löst man etwa 4 mg Probenmenge in 5 ml Cyclohexan, chromatographiert und entnimmt aus dem Eluat nur jene Fraktionen, in denen die einzelnen Verbindungen vorliegen, was ein Prüfchromatogramm angibt. Ausschütteln, Reaktion und Messung führt man wie bei der Eichkurve durch. Im gesamten Meßbereich (bis 1 mg/500 ml) gehorchen die Extinktionen dem Lambert-Beerschen Gesetz. Aus den 3 Extinktionen wird die Konzentration der Phenole in üblicher Weise mit Hilfe von 3 Gleichungen berechnet, deren Koeffizienten durch Messung der Extinktionskoeffizienten der reinen Verbindungen ermittelt werden. - Der Verf. behandelt zum Schluß die Beziehungen zwischen den Dipolmomenten der einzelnen Isomeren und ihrem chromatographischem Verhalten. Mit Hilfe der Gleichung $R_f = K - 0{,}1\,\mu$, worin K eine für die betreffende Isomerenreihe charakteristische Konstante und μ das Dipolmoment sind[3], ist die Berechnung der R_f-Werte der einzelnen Phenole einer Isomeren-Reihe möglich. Die berechneten Werte stimmen, wie in einer Tabelle gezeigt wird, mit den gefundenen Zahlen sehr gut überein. H. Freytag

Für die Bestimmung von Oxiran-Sauerstoff in Epoxy-Verbindungen wird von A. J. Durbetaki[4] eine *direkte potentiometrische Titration* entwickelt. Die Methode beruht darauf, daß die Epoxyverbindung, die in Wasser schwach basische Eigenschaften hat, in wasserfreier Essigsäure mit einer HCl-Lösung in Eisessig als Maßflüssigkeit scharf titriert werden kann. (Bei den untersuchten Verbindungen erfolgt die Reaktion augenblicklich; bei Anwesenheit von Verunreinigungen wird die Geschwindigkeit herabgesetzt.) Etwa vorhandene Carboxylgruppen reagieren in dem verwendeten Lösungsmittel praktisch neutral und sind daher ohne Einfluß.

[1] Chem. Listy **50**, 547–552 (1956) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR).

[2] Franc, J.: Chem. Listy **48**, 1526 (1954); vgl. diese Z. **148**, 447 (1955/56).

[3] Franc, J., and J. Latinák: Chem. Listy **49**, 317, 325, 328 (1955); vgl. diese Z. **150**, 390 (1956).

[4] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **33**, 221–223 (1956). Food Machin., Chem. Corpor., Buffalo, N. Y. (USA).

Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der neuen Methode sind größer als bei den bisher verwendeten indirekten Methoden. — Als *Apparatur* dient ein Beckman p_H-Meter, Modell H-2, mit Capillarkalomelelektrode und Glaselektrode (Nr. 8990—80). Das Titrationsgefäß ist über einen mit gesättigtem Lithiumchlorid in Eisessig gefüllten Heber mit der gesättigten Kalomelelektrode verbunden. Zur Herstellung der Heberflüssigkeit löst man 0,5 g Gelatine in heißem Eisessig und gibt überschüssiges LiCl hinzu. Gerührt wird magnetisch. — *Ausführung.* Man löst 0,5—1,0 g Probe unmittelbar vor der Titration (um Ringöffnung der Epoxyverbindung zu vermeiden) in 20 ml Eisessig und titriert mit 0,2 n Maßlösung. Diese wird durch Einleiten von wasserfreiem HCl-Gas in Eisessig bereitet und gegen bei 120 °C getrocknetes Natriumcarbonat eingestellt. NELLY KONOPIK

Analyse von dimeren Cyclopentadienkonzentraten. Da die direkte Bestimmung von dimeren Cyclopentadienen unbefriedigend ist, wird nach J. S. POWELL und K. C. EDSON[1] die Substanz bei 355—365 °C gecrackt, wobei man annimmt, daß dabei Cyclo- und Methylcyclopentadien entstehen. Diese werden durch Analyse des UV-Absorptionsspektrums bei 240 und 258 mμ bestimmt. Die von E. B. CLAIBORNE, H. M. DAVIS und C. A. Rivet jr.[2] nach diesem Verfahren gemachten Mischungen weichen aber um ± 2,3% ab. Sie schlagen daher vor, die Substanzen in einem besonderen Crackapparat bei 10^{-3} Torr und 350—450 °C zu spalten und das so gewonnene Spaltgas dann mit dem Massenspektrometer zu untersuchen, wobei infolge Auffindung weiterer durch die Spaltung gebildeter Substanzen die Analyse bedeutend genauer wird. Wegen der Einzelheiten lese man im Original nach. J. RASCH

Als colorimetrischen Standard für Carotin verwenden W. J. RABOURN und E. D. SCHALL[3] eine Lösung von kristallinem β-Carotin in gereinigtem Mineralöl. In der Größenordnung der bei photometrischen Messungen üblichen Konzentrationen zeigen diese Lösungen fast vollständige Stabilität, jedenfalls ist bei 436 mμ keine signifikante Veränderung in der Absorption im Verlaufe von 9 Monaten gefunden worden. Die Absorptionskurve von β-Carotin in Mineralöl ist fast identisch mit derjenigen der Lösung in Hexan bzw. in Hexan-Aceton (9 + 1), sie ist nur um 8 bzw. 1 mμ nach längeren Wellen hin verschoben. Die Mineralöllösungen können in Ampullen eingeschmolzen werden. L. ACKER

Die UR-Absorptionsbanden einer Anzahl von Heterocyclen und Kohlenwasserstoffen im 3 μ-Gebiet wurden von W. H. TALLENT und I. J. SIEWERS[4] an einem NaCl-Doppelmonochromator (Beckman IR 3) gemessen und zur Strukturaufklärung des Alkaloids Pinidin ($C_9H_{17}N$) verwandt. Die erreichte Auflösung läßt eine gute Zuordnung zu. Für einige aromatische Verbindungen wurden zusätzlich die maximalen Extinktionskoeffizienten angegeben (Codein, 1- und 3-Phenylcyclopenten, Eugenol und Isoeugenol sowie die entsprechenden Dihydroverbindungen); die integralen Werte wurden nicht bestimmt. Der Vergleich der gemessenen Modellspektren zeigt, daß die von den Kohlenwasserstoffen bekannten Zuordnungsregeln im allgemeinen auch beim Ersatz einer CH- oder CH_2-Gruppe durch O bzw. N in einfachen Heterocyclen erhalten bleiben. So zeigt n-Hexan im untersuchten Gebiet dieselbe Frequenzlage wie n-Propyläther, ebenso Piperidin wie Cyclohexan (und Homologe), Tetrahydrofuran und Pyrrolidin wie Cyclopentan usw. Bei Ersatz

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1104—1106 (1956). Esso Standard Oil Co., Baton Rouge, La. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **20**, 510 (1948).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 1197—1198 (1956). Purdue Univ. Lafayette, Ind. (USA).

[4] Analyt. Chemistry **28**, 953—956 (1956). Nation. Inst. Health, Bethesda, Md.

mehrerer C-Atome durch N ist die Korrespondenz nicht mehr so ausgeprägt (Morpholin gegen Cyclohexan). Charakteristisch für sechsgliedrige Ringe ist eine intensive Bande bei 3,41 μ, die in fünfgliedrigen in dieser Stärke fehlt. Dafür tritt eine Bande 3,38 μ auf. Viergliedrige besitzen diese Bande bei 3,34—3,35 μ, dreigliedrige bei 3,27 und 3,33 μ und zwar sowohl in heterocyclischen Dreiringen (Epichlorhydrin) als auch in isocyclischen Ringen (Cyclopropylderivate). Pinidin (3,41 μ) wurde als sechsgliedriges System identifiziert. — In olefinischen Kohlenwasserstoffen läßt sich nach Angaben der Verff. eine olefinische = CH-Gruppe in sechsgliedrigen Ringen nicht von einer offenkettigen unterscheiden, wohl aber von endständigen = CH_2-Gruppen und = CH-Gruppen in fünfgliedrigen Ringen. Manche Heterocyclen (z. B. Tetrahydropyridin) verhalten sich wie die analogen Cyclohexene. Pinidin wurde als zur ersten Gruppe gehörig erkannt und später als in der Seitenkette ungesättigte Verbindung aufgeklärt. — In Aromaten oder Pseudoaromaten wird eine zusätzliche, isolierte olefinische Gruppe in ihrer Absorptionsbande im allgemeinen durch Überlappung verdeckt. Die Aufklärung des Typus der olefinischen Doppelbindungen gelingt aber zuweilen durch Vergleich der Spektren der ungesättigten Verbindungen mit denen der Dihydroderivate (Phenylcyclopentene sowie Eugenol und Isoeugenol). Aus der beobachteten Intensitätsänderung kann auf die Lage der = CH-Bande und damit auf den Bindungstypus geschlossen werden.

H. Specker

Den Nachweis von Furfurol und α-Formylthiophen (α-Thiophenaldehyd) durch Kondensation mit Cyclopentanon bzw. Cyclohexanon beschreibt R. Pallaud[1]. Man gibt zur alkoholischen Lösung des Aldehyds 2 ml 50%ige alkoholische Lösung von Cyclopentanon oder Cyclohexanon und rührt nach Zusatz von 1 ml 10%iger alkoholischer Natronlauge 4—5 min. Die abfiltrierten, gelben Kondensationsprodukte werden aus gleichen Teilen Äthylalkohol — Äthylacetat umkristallisiert. Die Schmelzpunkte sind: Difurfurylidencyclopentanon F 169° C, Difurfurylidencyclohexanon F 145° C, Dithenyliden-(2,5)-cyclopentanon F 230—231° C, Dithenyliden-(2,6)-cyclohexanon F 160° C.

K. Gassner

Die photocolorimetrische Bestimmung von Furfurol mit Anilin in den salzsauren Destillaten, die bei der Bestimmung der Pentosane und Pentosen erhalten werden, beschreibt A. N. Ponomarev[2]. Die Proben werden zunächst mit Alkali neutralisiert. Sodann entnimmt man 5 ml der neutralen Flüssigkeit, die nicht über 0,45 mg Furfurol enthalten soll, schüttet 1 g NaCl hinzu (bei neutralisierten HCl-Destillaten entsprechend weniger NaCl), gießt ein Anilin-Essigsäuregemisch (3 ml frischdest. Anilin und 37,5 ml Eisessig) hinzu, füllt zur Marke (50 ml) mit Wasser auf und taucht den Kolben im Dunklen in ein Wasserbad (+ 15 ± 0,5° C). Nach genau 105 min wird die Farbintensität mit Grünfilter (500—518 mμ) gemessen und der Furfurolgehalt aus einer Eichkurve (keine Gerade) abgelesen. Die Fehler betragen bei 3—5 mg/l Furfurol 1—2%, unterhalb 2 und oberhalb 9 ml/l liegen sie höher. Die Dauer einer Bestimmung darf 20 min nicht übersteigen. Methyl- und Oxymethylfurfurol geben eine völlig unbedeutende Färbung, stören daher nicht.

A. v. Wilpert

Eine photometrische Bestimmung von 5-Ketogluconsäure mit 1-Methyl-1-phenylhydrazin in Acetobacter-Kulturen beschreibt M. Schramm[3]. 5-Ketogluconsäure bildet bei p_H 3—4 unter Erwärmen (98° C) mit 1-Methyl-1-phenylhydrazin ein —

[1] Chim. analytique **38**, 155—156 (1956).

[2] Zavodskaja Laborat. **22**, 289—292 (1956) [Russisch]. Uraler forsttechn. Inst.

[3] Analyt. Chemistry **28**, 963—965 (1956). Univ.-Hadassah Medical School, Jerusalem (Israel).

rosa gefärbtes Osazon, dessen Absorptionsmaximum bei 350 mμ liegt. Die photometrische Bestimmung läßt sich auch in Gegenwart von 2-Ketogluconsäure und Aldosen durchführen. Fructose reagiert unter den Bedingungen sehr langsam, Ketosen, wie Dioxyaceton, stören. — *Ausführung. 0,010 m 5-Ketogluconsäurelösung:* 47,1 mg Calcium-5-Ketogluconat (General Biochemicals Inc., Chagrin Falls, Ohio) werden in 4 ml 0,1 n Salzsäure gelöst. Man gibt 2 ml 0,05 m Oxalsäure zu, stellt mit ungefähr 2,5 ml 0,2 n Natronlauge auf p_H 6—7 ein, zentrifugiert vom ausgefällten Calciumoxalatniederschlag ab, wäscht zweimal mit 4 ml Wasser und bringt die vereinigten Lösungen auf 20 ml. — *1-Methyl-1-phenylhydrazinsulfat* (Eastman Organic Chemicals, Rochester, N. Y.) wird entweder durch Versetzen einer heißen wäßrigen Lösung mit heißem Alkohol umkristallisiert oder durch Schütteln mit heißem Alkohol gereinigt. — *Bestimmung.* In Anwesenheit von Eiweiß wird die Probelösung mit Perchlorsäure bis zu einem Gehalt von 12% $HClO_4$ versetzt. Man zentrifugiert und verfährt bei Anwesenheit von Aldosen, die mit 1-Methylphenylhydrazin eine relativ geringe Färbung geben, auf folgende Weise: Ein entsprechender Anteil der enteiweißten Lösung wird mit Natronlauge bis p_H 7 neutralisiert und auf ein bestimmtes Volumen gebracht. 2,5 ml, mindestens 0,4 μMole 5-Ketogluconsäure und höchstens 20 μMole Aldose entsprechend, versetzt man im Reagensglas mit 1 ml Carbonatpuffer p_H 10 (8,4 g $NaHCO_3$ + 36,0 g Na_2CO_3 im Liter) und 0,8 ml 0,1 n Jodlösung (in 2,5%iger KJ-Lösung). Man schüttelt sofort um, verschließt und läßt die Probe 30 min im Dunkeln stehen. Darauf setzt man bis zum Verschwinden der Jodfarbe 0,4 m Natriumhydrogensulfitlösung — etwa 0,2 ml — und darauf 1 ml 2,5 n Phosphorsäure zu. Die durch Umschütteln von CO_2 befreite Lösung soll p_H 3,0—4,0 haben und wird auf ein bekanntes Volumen aufgefüllt. Zur Bestimmung werden 2,0 ml der Lösung mit 0,05—0,5 Mol 5-Ketogluconsäure mit 1 ml einer 2%igen wäßrigen Lösung von 1-Methyl-1-phenylhydrazinsulfat im mit einer Glasbirne bedecktem Reagensglas 40 min am siedenden Wasserbad erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird in 1 cm-Quarzküvetten bei 350 mμ gegen eine Blindlösung der Reagentien gemessen. Die Farbe verändert sich beim Stehen nur wenig (Absorptionsabnahme $< 5\%$ nach 1 Std). In Gegenwart von Aldosen erhält man durch die Behandlung mit Jodlösung um etwa 20% niedrigere Werte. Man eicht daher mit bekannten Mengen 5-Ketogluconsäure unter den beschriebenen Bedingungen der Aldosenoxydation mit Jod. Gleiche Mengen 2-Ketogluconsäure bedingen eine Mehrabsorption von 4%. In Gegenwart eines großen Überschusses an 2-Ketogluconsäure bestimmt man diese nach M. Lanning und S. Cohen[1] und korrigiert die gemessene Absorption entsprechend. Qualitativ lassen sich Mengen $\leqslant 0{,}1$ Mol 5-Ketogluconsäure durch Rosafärbung nachweisen. Lediglich Dioxyaceton gibt eine störende gelbbraune Färbung. — Bekannte Mengen 5-Ketogluconsäure wurden biologischen Gemischen wie Seren, Urin und bakteriologischen Kulturen zugesetzt. 95—100% der zugesetzten Menge wurden nach der beschriebenen Analysenmethode gefunden. K. Gassner

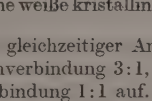
Bestimmung von Pyridinbasen durch UR-Spektroskopie. Die UR-spektroskopische Bestimmung von Pyridinbasen im Siedebereich bis 185° C (C_5—C_9) wird von G. L. Cook und F. M. Church[2] beschrieben. Verff. ermittelten an Hand der im Handel erhältlichen reinen Pyridinhomologen dieses Siedebereichs die zur quantitativen Analyse geeigneten Schlüsselbanden und die zugehörigen Extinktionskoeffizienten. Das Verfahren wurde an einigen Testmischungen erprobt, dabei wurden für zwei Vierkomponentengemische mittlere Konzentrationsfehler von 0,2 bzw. 2,0% gefunden. Die Methode läßt sich mit gutem Erfolg zur *Analyse der*

[1] J. biol. Chemistry **189**, 109 (1951).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 993—995 (1955). Bureau of Mines, Laramie, Wyo. (USA).

Pyridinbasen aus Schieferöl anwenden. Die Basen werden mit 10%iger Schwefelsäure extrahiert, neutralisiert und in Pentan aufgenommen. Bei der fraktionierten Destillation (Drehbandkolonne) fielen 2—10° C-Fraktionen von 1 ml mit je 3 bis 4 Komponenten an, die nach den Methoden der Mehrkomponentenanalyse bestimmt wurden. Als Lösungsmittel wurde Cyclohexan verwendet, bei Anwesenheit von 2,4-Dimethylpyridin Tetrachlorkohlenstoff. Die Arbeit enthält die UR-Spektren von 24 Pyridinhomologen im Bereich von 10—15 μ. (Einzelstrahlspektrometer Perkin-Elmer 12 C). H. Specker

Das polarographische Verhalten der Isonicotinsäure und Picolinsäure in gepufferten Grundlösungen untersuchten J. Volke und V. Volková[1], wobei auf den polarographischen Kurven in Gegenwart mehrwertiger Kationen 2 Stufen festgestellt wurden. Die Stufen werden durch die Anwesenheit von 2 reduzierbaren Formen in der Lösung erklärt. A. Kurtenacker

Reaktionen organischer Basen mit Bortribromid wurden von M. C. Henry, W. M. McNabb und J. F. Hazel[2] in Thionylchlorid als Lösungsmittel konduktometrisch verfolgt. Eine abgewogene Menge der festen Base wurde in das mit Thionylchlorid gefüllte Titrationsgefäß gegeben, dann wurde mit Bortribromid konduktometrisch titriert. Für *Isochinolin* wurden 2 Verbindungen nachgewiesen und isoliert: 1. 3 Isochinolin · 1 BBr_3, ein tief rotgefärbter, nicht sehr stabiler Komplex und 2. 1 Isochinolin · 1 BBr_3, eine weiße kristalline Verbindung, die in  und BBr_4^- dissoziiert. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von *Chinolin und Isochinolin* tritt zuerst die Isochinolinverbindung 3:1, dann die Chinolinverbindung und zum Schluß die Isochinolinverbindung 1:1 auf. Die Leitfähigkeitskurve des *α-Picolins* mit BBr_3 zeigt nach einem ungeklärten Knick im ersten Drittel der Kurve einen Knick entsprechend einer Verbindung im Molverhältnis 1:1, die ähnlich wie beim Isochinolin unter Abgabe von BBr_4^--Ionen dissoziiert. Bei gleichzeitiger Titration von *Pyridin und 2-Methyl-5-äthylpyridin* erweist sich das substituierte Pyridin als die stärkere Base. Hildegard Pluskal

Für Tüpfelnachweise zur Unterscheidung von Chinolin und Isochinolin reduzieren F. Feigl und V. Gentil[3] in salzsaurer Lösung mit Zink und oxydieren anschließend mit Persulfat oder Bromwasser. Bei der Oxydation mit Persulfat bildet Chinolin in Anwesenheit von $CuSO_4$ nach 1—2 min einen rotbraunen oder braun bis gelb gefärbten Niederschlag, der ein Oxydationsprodukt nicht sicher bekannter Konstitution des zuerst gebildeten Hydrochinolins ist. Die Nachweisgrenze beträgt 20 μg. Isochinolin reagiert nicht. Bei Oxydation mit Bromwasser färbt sich die Chinolinlösung je nach Konzentration gelb bis rot. Isochinolin erzeugt nur einen hellgelben Fleck auf dem Filterpapier. Die Nachweisgrenze beträgt 2,5 μg. Als Reaktionsprodukt wird ein Polybromid angenommen. Ohne vorhergehende Reduktion geben Chinolin und Isochinolin auch unterschiedliche Reaktionen, die aber für den Mikronachweis zu wenig empfindlich sind. — *Nachweis mit Persulfat.* Man behandelt einen Tropfen der stark salzsauren Untersuchungslösung auf der Tüpfelplatte mit 4—5 Zinkgranalien, beseitigt diese nach 1—2 min, fügt 1 Tropfen 1%ige $CuSO_4$-Lösung und etwa 20 mg festes $K_2S_2O_8$ hinzu und bläst über die Oberfläche

[1] Chem. Listy **49**, 490—496 (1955); Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 1332—1339 (1955).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 283—287 (1956). Headquarters Quartermaster Res. and Dev. Command, Natick, Mass. und Univ. Philadelphia, Pa. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 1309—1310 (1956). Min. Agric. Rio de Janeiro (Brasilien).

des Tropfens. Je nach Konzentration an Chinolin bildet sich nach 1—2 min ein rotbrauner Niederschlag oder eine braune bis gelbe Färbung, die nach 3—4 min die stärkste Intensität erreicht hat. — *Nachweis mit Bromwasser.* Nach Durchführung der Reduktion wie oben beschrieben, bringt man 1 Tropfen der reduzierten Lösung auf Filterpapier und hält den Fleck etwa 30 sec über starkes Bromwasser. Der Fleck färbt sich sofort je nach Konzentration an Chinolin rot oder gelb. Durch Trocknen bei 110°C verblaßt die Farbe, verschwindet aber nie ganz und kann durch erneute Behandlung mit Bromwasser wieder verstärkt werden. H. Pluskal

Zur Piperazinbestimmung nach dem Chromsäureverfahren von A. Castiglioni und M. Nivoli[1] bemerkt A. A. Čemerisskaja[2], die Formel des wenig löslichen Piperazin-dichromats sei von $C_4H_8N_2 \cdot Cr_2O_7$ in die wahrscheinlichere $C_4H_8N_2 \cdot H_2Cr_2O_7$ umzuwandeln. Dementsprechend sei der Umrechnungsfaktor von 0,2802 in 0,2832 zu ändern. Außerdem könne man, wenn 10%ige Lösungen von Piperazin-Hexahydrat verwendet werden, die Wartezeit nach Zusatz der Chromsäure von 6—7 Std auf 15 min verkürzen. Man verwendet 2 ml der Lösung (40 g CrO_3 100 ml Wasser) und kühlt die Reaktionsmasse in Eis. A. v. Wilpert

IV. Spezielle analytische Methoden

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Über die Titration von Säuren in wasserfreiem Pyridin berichten J. Vacek und J. Kráčmar[3]. Als Maßlösung dient 0,1 n Natriummethylatlösung (3 g Natrium werden in 50 ml wasserfreiem Methanol gelöst, die Lösung wird mit 75 ml Methanol und 750 ml wasserfreiem Benzol versetzt). Von den untersuchten Indicatoren eignet sich für die meisten Zwecke Phenolphthalein am besten, nur für die Titration des Calciumsalzes der N-Benzoyl-p-aminosalicylsäure wird Phenolrot als Indicator empfohlen. Die Bestimmungen folgender Stoffe lassen sich mit Erfolg durchführen: *Calciumsalze der Salicyl-, Acetylsalicyl-, Diäthylbarbitur-, Phenylchinolincarbon- und N-Benzoyl-p-aminosalicylsäure* (Fehler meist ± 0,3%, bei der letzten Säure —5%), *Phenobarbital* unmittelbar im Gemisch mit Pflanzenextrakten, *Cholsäure* in Dragees neben Hexamethylentetramin (Fehler kleiner als ± 2%), *Acetylsalicyl-, p-Aminobenzoe-, p-Aminosalicyl-, Barbitur-, Isonicotin-, Nicotin-, Phenylcinchonin-, Pikrin-, Salicyl-, Sulfanilsäure, Barbiturate (Allobarbital, Hexobarbital, Thiopentobarbital), Sulfonamide (Sulfacetamid, Sulfanilcarbamid, Sulfisoxazol, Phthalylsulfathiazol), Alkaloidsalze (Cocainchlorid, Physostigminsalicylat)* (Fehler meist unter ± 0,3%). — *Ausführung.* Man löst 50 mg Probe in 10 ml wasserfreiem Pyridin, gibt 5 Tropfen Indicatorlösung zu und titriert in mit Gummistopfen verschlossenem Gefäß mit 0,1 n Natriummethylatlösung bis zum wenigstens 2—3 min bleibenden Farbwechsel. A. Kurtenacker

Zur quantitativen Bestimmung des Calciumcarbonats in Schwefelsalben hat M. Šaršúnová[4] die komplexometrische Methode benutzt. — *Ausführung.* Man

[1] Diese Z. **138**, 186 (1953).

[2] Ž. anal. Chim. **11**, 356 (1956) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Allunions forschungswiss. chem.-pharmazeut. Ordžonikidze-Inst., Moskau.

[3] Československ. Farmac. **5**, 80—84 (1956) [Tschechisch]. (Mit dtsch. u. engl. Zus.-fass.) Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle, Prag.

[4] Československ. Farmac. **5**, 217—218 (1956) [Slowakisch]. (Mit engl. u. dtsch. Zus.-fass.) Medika, Kreiskontrollabor. Bratislava (ČSR).

kocht 0,2 g Salbe mit 3—6 ml konz. Salzsäure, kühlt rasch ab, neutralisiert (Methylorange) und bringt dann durch weitere Zugabe von NaOH auf p_H 12. Hierauf titriert man wie üblich mit 0,1 m Lösung von Äthylendiamintetraacetat unter Anwendung von Murexid als Indicator. Die Bestimmung dauert nur einige Minuten. Z. Stejskal

Zur Mikrobestimmung von Cyanid im Bittermandelwasser (Aq. laurocerasi, Aq. amygdalae amarae) empfehlen J. Doležal, V. Simon und J. Zýka[1] die *Titration mit Nickelsulfat* in ammoniakalischer Lösung unter Verwendung von *Murexid als Indicator*[2]. — *Ausführung.* Man verdünnt 1—5 ml Bittermandelwasser (0,5 bis 5 mg HCN) mit Wasser auf etwa 25 ml, setzt etwa 1 ml konz. Ammoniaklösung und soviel Indicator zu (1 T. Murexid 100 T. NaCl), daß sich die Lösung rotviolett färbt. Bei der folgenden Titration mit 0,01 m Nickelsulfatlösung geht die Farbe knapp vor dem Endpunkt in Orangerot und mit einem weiteren Tropfen Maßlösung in Gelb über. Dies ist der Äquivalenzpunkt. Die $NiSO_4$-Lösung kann komplexometrisch eingestellt werden (vgl. auch [2]). 1 ml 0,01 m $NiSO_4$-Lösung entspricht 1,081 mg HCN. A. Kurtenacker

Über die Analyse von Veratrin mittels Papierchromatographie berichten K. Macek, S. Vaněček, V. Pelcová und Z. J. Vejdělek[3] in Fortführung früherer Untersuchungen[4]. Die Verff. prüften Veratrinpräparate verschiedenen Ursprungs, für die die qualitative und z. T. auch die angenäherte quantitative Zusammensetzung angegeben werden. Die festgestellten Bestandteile sind *Cevadin, Veratridin, Cevacin, Veracevin, Veragenin* sowie zwei weitere Alkaloide. Die Papierchromatographie wird nach den früheren Angaben durchgeführt[4]. Für die *quantitative Analyse* dient folgende *Arbeitsweise*: 300—600 μg des zu untersuchenden Alkaloids werden auf das Chromatographierpapier in einem oder gegebenenfalls in mehreren Tropfen aufgetragen. Zu beiden Seiten des Hauptchromatogramms trägt man Proben des gleichen Alkaloidgemisches auf. Diese Teile des Streifens schneidet man nach Beendigung der Entwicklung ab und macht die Flecken mit Dragendorff-Reagens sichtbar. In Übereinstimmung mit der Lage der Tüpfel auf diesen Streifen schneidet man aus dem noch nicht getrockneten Hauptteil des Chromatogramms die die einzelnen Flecke der Fraktionen enthaltenden Teile aus, schneidet jeden Teil in eine Spitze und eluiert mit Chloroform wie bei der chromatographischen Entwicklung 10—15 Std lang. Das Eluat bringt man im Vakuum zur Trockne, hauptsächlich zur Vertreibung des störenden Formamids. Zum Destillationsrückstand fügt man 0,5 ml Reagenslösung, die wie folgt zubereitet wird: Man löst 1 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 9 g Schwefelsäure (p. a.) und vermischt nach einiger Zeit mit 0.5 ml Wasser. Da das Reagens sich beim Stehen verfärbt, soll es innerhalb 16—24 Std nach seiner Herstellung verwendet werden. Nach der Zugabe erwärmt man auf dem siedenden Wasserbade genau 2 min, kühlt 15 sec in kaltem Wasser ab und versetzt mit 3 ml Acetanhydrid. Die Lösung überträgt man dann in einen Meßkolben und füllt mit Acetanhydrid zu 5 ml auf. 10 min später photometriert man die entstandene Färbung mit dem Pulfrich-Photometer (Filter Nr. 4, 530 mμ). Auf diese Weise erzielt man eine Genauigkeit von $\pm$ 8%. H. Freytag

[1] Československ. Farmac. **5**, 339—340 (1956) [Tschechisch]. (Mit engl. u. dtsch. Zus.fass.) Univ. Prag.

[2] Die gleiche Art der Cyanidbestimmung beschreibt T. Mukoyama: Jap. Analyst **5**, 12 (1956); vgl. diese Z. **154**, 278 (1957).

[3] Chem. Listy **50**, 598—602 (1956) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. Pharm. Biochem., Prag.

[4] Macek, K., S. Vaněček und Z. J. Vejdělek: Chem. Listy **49**, 539 (1955); vgl. diese Z. **150**, 76 (1956).

Zur Prüfung der Glykolester der Stearinsäure, die als Stabilisatoren für Cremes verwendet werden, entwirft P. Vélon[1] folgendes Untersuchungsschema: Bei der *Schmelzpunktsbestimmung* im offenen Röhrchen taucht man die Capillare so in die Erwärmungsflüssigkeit, daß sich der leere Teil der Röhre unten befindet. Beim Schmelzpunkt drückt die Luft den Ester aus dem Röhrchen. — Das *Stabilisierungsvermögen* bestimmt man, indem man nach einer im Original beschriebenen Vorschrift eine Emulsion von Probe, Stearinsäure und Triäthanolamin herstellt und ihr Cremebildungsvermögen mit verschiedenen Mengen Wasser untersucht. — An chemischen Methoden dient die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in Pyridinlösung zur Unterscheidung des *Mono- und Distearats* des Glykols. Nur die freien Hydroxylgruppen des Monostearats und das freie Glykol reagieren mit dem Essigsäureanhydrid. Das unverbrauchte Essigsäureanhydrid wird mit Wasser in Essigsäure übergeführt, die man mit Lauge titriert. Der Laugeverbrauch ist also ein Maß für die Zahl der vorher unveresterten OH-Gruppen, wenn man die Säurezahl der verwendeten Probe beachtet. Das *Gesamtglykol* bestimmt man durch Oxydation mit Perjodat nach dem Merkblatt N° 42 der T. G. A. (Toilet Goods Association). — Außerdem bestimmt man noch die *Verseifungszahl* nach bekannter Arbeitsweise und den *Wassergehalt* nach der Methode von Karl Fischer. — Durch *Untersuchung der Fettsäuren*, die man durch Hydrolyse der Probe erhält, läßt sich die Gesamtanalyse der Glykolester vervollständigen. — Da die erhaltenen Werte etwas schwanken, wenn man die ursprüngliche Probe direkt verwendet, empfiehlt der Verf., manche Bestimmungen, z. B. die der Säurezahl, der freien OH-Gruppen, des Schmelzpunktes und die Abscheidung und Untersuchung der Fettsäuren in dem mit Wasser gewaschenen Produkt durchzuführen bzw. zu wiederholen. Man kann so Verunreinigungen wie freie Mineralsäure, Hydrierungskatalysatoren u. ä. entdecken. H. Kurtenacker

Über die polarographische Bestimmung von Bromural und Adalin einzeln und nebeneinander berichtet V. Volková[2]. Beide Stoffe werden an der Quecksilbertropfelektrode unter Aufnahme von 2 Elektronen reduziert. Die Reduktionswellen werden von einer Adsorptionsvorstufe begleitet, die bei Bromural (I) oberhalb p_H 3, bei Adalin (II) oberhalb p_H 6 erscheint. In 0,1 n Salzsäure liegen die Halbstufenpotentiale von I bei —0,05 V, von II bei —0,15 V (gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode). Sie werden mit steigenden p_H-Werten um 29 mV je p_H-Einheit gegen negativere Werte verschoben. In alkalischer Lösung tritt Hydrolyse ein, wobei als Hydrolyseprodukt von I α-Bromisovaleriansäure entsteht, die polarographisch aktiv ist und die Nebeneinanderbestimmung von I und II ermöglicht. Die gemeinsame Bestimmung kann in irgendeinem sauren Milieu erfolgen. — *Ausführung. Bestimmung von I oder II in Arzneimitteln.* Man löst die 30–40 mg I oder II enthaltende Probenmenge im 25 ml-Kölbchen in Äthanol und füllt mit Äthanol zur Marke auf. In zwei 10 ml-Kölbchen gibt man je 1,50 ml der vorstehenden Lösung und fügt im ersten Kölbchen 1,00 ml Standardlösung zu, die 25 mg reines I oder II in 25 ml Äthanol enthält; in das 2. Kölbchen kommt 1,00 ml Äthanol. Beide Kölbchen erhalten dann je 5 ml Grundelektrolyt (0,2 m Salzsäure oder 0,2 m KCl-Lösung oder 0,2 m Acetatpuffer p_H 3—5) und je 4 Tr. 0,5%iger Gelatinelösung. Man füllt zur Marke auf, entfernt den Luftsauerstoff mit Hilfe eines inerten Gases und polarographiert anodisch-kathodisch von + 0,2 V angefangen. Zur Auswertung mißt man die gesamte Stufenhöhe einschließlich der Vor-

[1] Seifen-Öle-Fette-Wachse **82**, 517–520 (1956). Lab. de Lancôme, S. A.

[2] Českoslov. Farmac. **5**, 203–206 (1956) [Tschechisch]. (Mit engl. u. dtsch. Zus.fass.) Polarogr. Inst. Akad. Wiss. Prag.

stufe. — *Nebeneinanderbestimmung von I und II.* Man löst eine gleich große Einwaage wie oben in Äthanol zu 25 ml, nimmt je 1,50 ml in vier 10 ml-Kölbchen ab, gibt in das erste 1,00 ml, in das dritte 0,5 ml Standardlösung von I (25 mg/25 ml Äthanol), in das 2. und 4. die gleichen Mengen Äthanol und versetzt dann im 1. und 2. Kölbchen mit je 5 ml 0,2 m Acetatpufferlösung p_H 4,5, im 3. und 4. Kölbchen mit je 2,0 ml 1 n NaOH-Lösung. Nach 2stündigem Stehen bei Raumtemperatur gibt man in das 3. und 4. Kölbchen je 2,0 ml 2 m Essigsäure, füllt alle Kölbchen mit Wasser zur Marke auf, entlüftet und polarographiert. Die Stufen erscheinen in den beiden ersten Lösungen bei 0,2 V, in den beiden letzten bei —1,0 V (wenn die Hydrolyse vollständig war). Die Messung in den beiden ersten Kölbchen gibt die Summe von I und II, die in den Kölbchen 3 und 4 liefert die Menge I allein.

H. Kuetenacker

Zur Bestimmung von Bromcholin *(2-Bromaethyl-trimethyl-ammoniumbromid, Kathesin)* bedient sich G. Dušinský[1] einer polarographischen Methode, denn dieser Stoff wird zum Unterschied vom Jodcholin (2-Hydroxyäthyltrimethylammoniumjodid) (Neokathesin) an der Quecksilbertropfelektrode reduziert. — *Ausführung.* Die Einwaage, die etwa 0,005 –0,025 g Bromcholin enthält, wird in 50 ml Wasser gelöst, filtriert und aus dem Filtrate werden 9 ml zur Analyse benutzt. Es werden 1 ml 1%ige wäßrige Fuchsinlösung (basisches Fuchsin) und dann 10 ml 0,005 m Boraxlösung zugegeben. Der Sauerstoff wird beseitigt und die Polarographie von — 0,6 V an durchgeführt. Die Stufen entsprechen der irreversiblen Reduktion des organisch gebundenen Broms. Das Halbstufenpotential liegt bei — 1,06 V. Ein mehrfacher Überschuß an Chloriden und an Theobromin stört bei der Bestimmung nicht.

Z. Stejskal

Untersuchungen über Nachweis und Abbau von Thiobarbituraten wurden von W. Dietz[2] angestellt. Mit Hilfe der aufsteigenden Papierchromatographie unter Verwendung von Amylalkohol-Butanol 1:1 gesättigt mit konz. Ammoniak als Lösungsmittel gelang es, Thiobarbitursäuren nach intravenöser Verabfolgung aus dem Harn nachzuweisen und voneinander zu unterscheiden. Neben Thiobarbitursäuren konnten auf den entwickelten Chromatogrammen noch andere Substanzen dargestellt werden, bei denen der Schwefel am 2. C-Atom des Rings wahrscheinlich verlorengegangen ist. Diese Stoffe reagierten mit Quecksilber(I)-nitrat wie Barbitursäure. Nach Besprühen der Papiere mit alkoholischer Kupfersulfat-Diäthylaminlösung erscheinen die Thiobarbiturate in hellem Grün (Barbitursäuren werden nicht sichtbar). Barbitursäuren wie auch Thiobarbitursäuren färben sich nach Eintauchen der Chromatogramme in eine Quecksilber(I)-nitratlösung grau an.

K. Machner

Die polarographische Bestimmung von Thiobarbitursäurederivaten und 4-Methyl-2-thiouracil in pharmazeutischen Zubereitungen empfehlen O. Manoušek und P. Zuman[3]. Die erstgenannten Derivate werden in einer 0,1 m Natriumhydroxydlösung und das 4-Methyl-2-thiouracil in 1 m Natriumhydroxydlösung polarographiert, wobei die anodischen Wellen registriert werden. Das Verfahren hat vor der bromometrischen Methode den Vorzug, daß Doppelbindungen und in der Seitenkette anwesender Schwefel nicht stören. Im übrigen stimmen die Ergebnisse mit jenen der argentometrischen, jodometrischen und bromometrischen

[1] Českoslov. Farmac. **5**, 202—203 (1956) [Slowakisch]. (Mit engl. u. dtsch. Zus.-fass.) Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle, Bratislava (ČSR).

[2] Arzneimittel-Forsch. **6**, 413 (1956). Univ. Hamburg.

[3] Českoslov. Farmac. **5**, 193—195 (1956) [Tschechisch]. (Mit engl. u. dtsch. Zus.fass.) Polarogr. Inst., Akad. Wiss. Prag.

Titration nach H. Wojahn[1] befriedigend überein. Das Verfahren wurde zur Analyse von *Inactin*-Promonta, *Trapanal*-Promonta, *Baytinal*-Bayer, *Thiogenal*-Merck und *Alkiron*-Spofa angewandt. Z. Stejskal

Zur Bestimmung von Arbutin in Drogen hat P. Horák[2] eine photometrische Methode ausgearbeitet, die darauf beruht, daß man Arbutin und Methylarbutin mit diazotierter Sulfanilsäure kuppelt und die Farbintensität des entstandenen Azofarbstoffs, bei grünem Lichtfilter mißt. — *Ausführung.* Etwa 0,2 g Droge (gepulvert) werden mit 0,1 g Calciumcarbonat und 30 ml Wasser 30 min lang im gelinden Sieden erhalten. Dann wird filtriert und der Rückstand noch einmal 10 min lang mit 30 ml Wasser erwärmt. Nach dem Durchspülen mit heißem Wasser werden die Filtrate vereinigt, mit 5 ml 4%iger Bleiacetatlösung versetzt, auf das Volumen 100 ml mit Wasser aufgefüllt und durch ein trockenes Filter filtriert. Zu dem Filtrat werden 0,2 g Natriumphosphat (sekundär) zugegeben und das Gemisch wird nochmals durch ein trockenes Filter filtriert. Zu 10 ml des klaren Filtrates werden 10 ml 10%iges Ammoniak und 5 ml diazotierte Sulfanilsäurelösung (s. unten) zugesetzt und nach 20 min wird die Extinktion gemessen. Die Eichkurve, die im Konzentrationsbereich 0,1 bis 0,8 mg Arbutin/10 ml nahezu eine Gerade ist, wird mit reinem Arbutin aufgestellt. — Diazotierte Sulfanilsäure: Man löst 1 g Sulfanilsäure in 900 ml Wasser, gibt 10 ml 37%ige Salzsäure zu und füllt auf 1 Liter auf. Unmittelbar vor Gebrauch versetzt man 100 ml dieser Lösung mit 1 g Natriumnitrit und mischt gut durch. Z. Stejskal

Die polarographische Bestimmung von Methylaminoacetobrenzcatechin (Adrenalon, Stypnon) beschreibt G. Dršinský[3]. Die Bestimmung beruht auf der Reduktion der =CO-Gruppe, die an der Quecksilbertropfelektrode im p_H-Bereiche von 2,2 bis 11,0 in zwei Stufen verläuft. Die Bestimmungen werden in einer 0,025 m Boraxlösung durchgeführt, wobei man sogar etwaige Oxydationszersetzung des Probematerials durch das Auftreten von Reduktionsstufen vom Halbstufenpotential — 0,6 V und — 1,0 V feststellen kann. Das Halbstufenpotential des Adrenalons beträgt — 1,5 V. Adrenalin und andere phenolische Verbindungen stören nicht. — *Ausführung.* Eine Lösung von etwa 5—40 mg-% Adrenalon wird mit dem gleichen Volumen der 0,025 m Boraxlösung gemischt, mit Hilfe von Stickstoff vom Sauerstoff befreit und dann wird von — 1,2 V an polarographiert. Für die Bestimmung des Zersetzungsgrades polarographiert man von — 0,2 V an und registriert die Stufen bei — 0,6 und — 1,0 V. Z. Stejskal

Zur Bestimmung von Nemural Hoechst (4-Oxy-3-acetylaminophenylarsinsäure-N-methyltetrahydropyridin-β-carbonsäuremethylester) hat J. Blažek[4] eine schnelle polarographische Methode ausgearbeitet, bei der die gut entwickelte Diffusionsstromstufe gemessen wird, die dieser Stoff in einer 0,1 N Lithiumchloridlösung bildet. — *Ausführung.* Man versetzt feingepulverte Tabletten, die etwa 50 mg Nemural enthalten, mit 50 ml 0,1 n Lithiumchloridlösung, filtriert nach dem

[1] Wojahn, H. u. Mitarb.: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **286**, 344 (1953); **288**, 1 (1955); Pharmac. Acta Helvetiae **28**, 336 (1953); vgl. diese Z. **145**, 446 (1955); **146**, 145 (1955); **149**, 222 (1956).

[2] Ceskoslov. Farmac. **5**, 149—154 (1956) [Tschechisch]. (Mit engl. u. dtsch. Zus.fass.) Institut f. Heilpflanzenforschung, Prag.

[3] Ceskoslov. Farmac. **5**, 196—199 (1956) [Slowakisch]. (Mit engl. u. dtsch. Zus.-fass.) Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle, Bratislava (ČSR).

[4] Ceskoslov. Farmac. **5**, 208—209 (1956) [Tschechisch]. (Mit engl. u. dtsch. Zus.fass.) Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle, Prag.

Auflösen des Wirkstoffes durch ein Jenaer Glasfilter G 4 und polarographiert das Filtrat unter Zuhilfenahme einer gesättigten Kalomelelektrode. Die Wellenhöhe wird mit einem Standard verglichen. Z. Stejskal

Die Bestimmung von Sulfonamiden (Sulfanilamid, Sulfanilacetamid, Sulfathiazol, Sulfaguanidin und Sulfadimidin) führen D. Rybář und V. Skřivan[1] polarometrisch (amperometrisch) durch. Etwa 0,3 g Sulfonamid werden in 80 ml 12,5%iger Salzsäure unter gelindem Erwärmen gelöst und mit 0,1 m Natriumnitritlösung polarometrisch titriert. Als Indicationselektrode kann eine rotierende oder eine stationäre Platinelektrode angewandt werden. Die gesättigte Kalomelelektrode, die Graphit- oder Platinelektroden haben sich als Bezugselektroden bewährt. Die Quecksilbertropfelektrode, Antimon- und Silberelektroden sind ungeeignet. Die Elektroden können über das Galvanometer kurz geschlossen werden, nur bei Anwendung der Pt-Bezugselektrode muß eine Spannung von 0,4 V an die Elektroden angelegt werden. In der Diskussion haben die Autoren festgestellt, daß die Dead stop-Methode und auch die elektrometrische Bestimmung nach PhBs 2. zu den polarometrischen Bestimmungen gehören. Z. Stejskal

Zur Identifizierung und Differenzierung der kristallinen Hauptbestandteile von Ammi Visnaga *(Khellin, Visnagin und Khellolglucoside)*, sowie ihrer Hydrolyseprodukte (*Khellinon*, *Visnaginon* und *Khellol*) beschreiben A. A. A. Rahman und A. A. Kassem[2] Tüpfelreaktionen auf Filtrierpapier. Zu einem auf Whatman-Papier Nr. 1 eingetrockneten Tropfen einer 1%igen Lösung der Substanz wird 1 Tropfen einer 50%igen wäßrigen Lauge gegeben. Nach etwa 1—2 min entwickeln sich Farbflecke, die zur weiteren Identifizierung, insbesondere zur Unterscheidung zwischen Khellin und Visnagin, mit 1 Tropfen einer 10%igen KJ-Lösung behandelt werden. Die einzelnen Farbreaktionen sind einer Tabelle der Originalarbeit zu entnehmen. K. Machner

Einige Phenthiazinderivate hat J. Blažek[3] polarometrisch mit 0,01 m Silicowolframsäurelösung bestimmt. Die Arbeit wurde auf Grund der gewichtsanalytischen Bestimmung von Chlorpromazin (Largactil, Megaphen)[4] ausgearbeitet. Bei der Titration dient die Quecksilbertropfelektrode als Kathode und die gesätt. Kalomelelektrode als Anode. Der Stromschlüssel enthält Kaliumnitrat als Elektrolyt. An die Elektroden wird eine Spannung von 0,65 V angelegt. Die Stromstärke bleibt bis zum Äquivalenzpunkt praktisch unverändert und steigt dann rasch an. Im 3,5%igen salzsauren Medium können 20—50 mg der Derivate mit einer Genauigkeit von $\pm 4\%$ bestimmt werden. Der Verfasser hat *Diparcol*, *Propaphenin*, *Largactil*, *Thiantan und Phenergan* auf die beschriebene Weise titriert. Es ist nicht notwendig, die Wirkstoffe aus Tabletten oder Dragees zunächst zu isolieren. Z. Stejskal

Die polarographische Bestimmung von Santonin, Atophan und Bromural unter Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel beschreiben G. Dušinský und

---

[1] Českoslov. Farmac. **5**, 147—149 (1956) [Tschechisch]. (Mit engl. u. dtsch. Zus.fass.) Chemopharma, Ústí n. L., Aussig (ČSR).

[2] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **289**, 284—285 (1956). Fac. Pharm., Kasr-El-Ainy, Univ. Cairo (Ägypten).

[3] Českoslov. Farmac. **5**, 210—211 (1956) [Tschechisch]. (Mit engl. u. dtsch. Zus.fass.) Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle, Prag.

[4] Blažek, J., u. Z. Stejskal: Českoslov. Farmac. **4**, 246 (1955); vgl. diese Z. **155**, 65 (1957).

Z. Gruntová[1] im Anschluß an frühere Untersuchungen[2]. — *Santonin* wird aus einer geeigneten Einwaage (0,02—0,1 g Santonin) mit 30, 10 und 10 ml Eisessig extrahiert und nach der Filtration mit Eisessig auf 50 ml aufgefüllt. 2,5 ml dieser Lösung versetzt man mit 3 ml 5m Natriumacetatlösung und 14,5 ml Wasser und polarographiert nach der Beseitigung des Sauerstoffs von —0,6 V an. Unter diesen Bedingungen liegt das Halbwellenpotential bei —1,14 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode. Die Stufenhöhe ist im Bereich $5 \cdot 10^{-5}$ bis $2 \cdot 10^{-3}$ der Santoninkonzentration proportional. Santonin kann auf diese Art in Pulvern oder Tabletten bestimmt werden, die Kalomel, Schwefel, Milchzucker, Stärke oder Talk enthalten. — *Zur Bestimmung von Atophan* (2-Phenylcholin-4-carbonsäure) löst man eine 0,01—0,05 g Wirkstoff entsprechende Menge Probe in warmem Eisessig und füllt mit Eisessig nach vorhergehender Filtration auf 50 ml auf. 1 ml dieser Lösung wird mit 19 ml Wasser verdünnt und von —0,2 V an polarographiert. Das Halbwellenpotential liegt bei —0,65 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode. Die Stufenhöhe ist im Bereiche von 5.1^{-5} bis 2.1^{-4} der Konzentration des Depolarisators proportional. — *Bromisoval (Bromural)* (2-Bromisovalerylharnstoff) wird aus den Tabletten oder Zäpfchen ebenfalls mit Eisessig extrahiert und nach der Isolation in 15%iger Essigsäurelösung von 0,2 V an polarographiert, wobei man charakteristische Maxima des 1. Ranges beobachtet. Die Höhe des Diffusionsstromes hinter dem Maximum ist im Bereiche von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ m der Konzentration des Depolarisators proportional. Die Bestimmung kann nach der Isolation aus Gemischen mit Coffein, Luminal, Papaverin, Codein, Ephedrin, Atropin, Amidopyrin durchgeführt werden, wie sie in Tabletten oder Zäpfchen vorkommen. Die Maxima verschwinden in Anwesenheit der genannten Stoffe, was aber auf die Genauigkeit der Bestimmung keinen Einfluß hat. Z. Stejskal

Die quantitative Extraktion der herzwirksamen Glykoside und Aglykone aus getrockneten Digitalisblättern gelingt nach K. B. Jensen[3] durch Perkolation oder Maceration der gepulverten Droge mit 70 v/v%igem Äthanol (70% Ae). Dagegen werden bei Verwendung von absolutem Alkohol, auch bei Soxhlet-Extraktion oder durch Maceration mit dem siedenden Lösungsmittel nur 50—60% des Glykosidkomplexes erfaßt. Zur Gewinnung von Extrakten, die biologisch standardisiert oder papierchromatographisch und fluorescenzanalytisch auf ihre Einzelbestandteile untersucht werden sollen, geht man folgendermaßen vor: a) Man tränkt 10,00 g Blattpulver mit 5 ml 70% Ae, bringt das Gemisch nach 15 min in eine Extraktionsröhre von 3 cm Durchmesser und perkoliert innerhalb von 48 Std mit 70% Ae bis zu einem Extraktgewicht von 200,0 g. b) Man übergießt 5,00 g Droge mit 50 ml 70% Ae, läßt 48 Std unter öfterem Umschütteln stehen und filtriert. Zur Vorbereitung der Extrakte für die Chromatographierung schüttelt man 40,0 g Extrakt a) bzw. 20,00 ml Extrakt b), der mit 70% Ae auf 40,0 g ergänzt wurde, 5mal mit je 20 ml Leichtpetroleum aus. Die vereinigten Petroleumauszüge werden 2mal mit 12—13 ml 48% Ae extrahiert. Nun vereinigt man die mit Petroleum ausgeschüttelten Blattauszüge mit dem Waschalkohol, ergänzt mit Wasser auf 100 ml und schüttelt diese Mischung mit 60 ml Chloroform (Chl), dann 3mal mit einer Mischung von 60 ml Chl und 15 ml 96% Ae aus, trocknet die vereinigten Auszüge mit 15 g wasserfreiem Natriumsulfat, filtriert durch Watte, wäscht Trockenmittel und Filter 3mal mit der angeführten Mischung (je 20 ml) nach und läßt die

[1] Československ. Farmac. **5**, 199—201 (1956) [Slowakisch]. (Mit engl. u. dtsch. Zusfass.) Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle, Bratislava (ČSR).

[2] Dušinský, G., u. Z. Gruntová: Československ. Farmac. **4**, 445 (1955); vgl. diese Z. **155**, 69 (1957).

[3] Acta pharmacol. toxicol. (Kopenhagen) **12**, 136—141 (1956). Univ. Oslo (Norw.).

gesamte Lösung bei Raumtemperatur zur Trockne verdunsten, was 12—18 Std in Anspruch nimmt. Mit dem in 10 ml Isopropanol gelösten Verdunstungsrückstand führt man die chromatographische Trennung und die fluorimetrische Bestimmung der Glykoside durch. K. Söllner

Coffein neben Amidopyrin und Alkaloiden bestimmt Z. Gruntová[1] colorimetrisch auf Grund der Fällung mit Phosphomolybdänsäure und der Überführung in Molybdänblau mit Hilfe von Zinn(II)-chlorid nach einer früher gegebenen Vorschrift[2]. Aus Gemischen wird das Coffein zunächst mit Chloroform bei p_H 1 (0,1 n Salzsäure) extrahiert, das Lösungsmittel wird abgedampft und der Trockenrückstand in 10%iger Schwefelsäure gelöst. Dann fällt man das Coffein mit Phosphomolybdänsäurelösung und führt die colorimetrische Bestimmung durch. Das Verfahren ermöglicht die Bestimmung kleiner Mengen Coffein (0,01—0,05 g) neben Überschüssen an Amidopyrin, Codein sowie neben Gemischen von Ephedrin, Chinin, Phenobarbital, Phenacetin. Theophyllin muß zuerst mit Silbernitrat gefällt werden. In Anwesenheit von Papaverin sind nur ungenaue Resultate zu erzielen. Die Bestimmung wurde in Tabletten und Suppositorien mit Erfolg durchgeführt.
Z. Stejskal

Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von p-Hydroxyphenylmethylaminopropanol hat M. Voldan[3] ausgearbeitet. Das Verfahren beruht auf der Farbreaktion mit Millonschem Reagens, das hergestellt wird, indem man 10 g Quecksilber in 10 ml rauchender Salpetersäure löst und die Lösung auf 20 ml verdünnt. Das Reagens wird im Eisschrank aufbewahrt und ist höchstens 1 Woche brauchbar. — *Ausführung.* 10 ml der 20—100 μg der Substanz enthaltenden Lösung werden mit 0,5 ml Millons-Reagens auf dem Wasserbade 10 min auf 98°C erwärmt, dann 15 min mit Wasser gekühlt und nach der Filtration im Pulfrich-Photometer mit Lichtfilter 500 mμ in Küvetten von 1 cm Dichte gegen Blindmuster gemessen. Die Zeiten des Erwärmens und des Kühlens müssen genau eingehalten werden. — Das Verfahren kann zur Gehaltbestimmung der Präparate *Suprifen* (10%) und *Carnigen* (2%) dienen. Z. Stejskal

Polarographische Bestimmung einiger Ester der Nicotinsäure. Nach Untersuchungen von J. Volke[4] wird der *Nicotinsäuremethylester* an der Quecksilbertropfelektrode in sauren Lösungen in 2 Stufen reduziert. Bei p_H 4,7 ist die Höhe der positiveren Reduktionsstufe ($E = -1{,}1$ V gegen die gesätt. Kalomelelektr.) der Esterkonzentration im Bereich von $1{,}0—15{,}0 \cdot 10^{-4}$ m (1,4—20,5 mg-%) direkt proportional. Der Ester kann also in Essigsäure-Acetatpuffer gut bestimmt werden. Die Genauigkeit beträgt $\pm 2\%$. In alkalischem Medium (p_H 9,7) ist die Bestimmung bei *sehr raschem* Arbeiten auch durchführbar (bei langsamem Arbeiten stört die Hydrolyse). Lineare Konzentrationsabhängigkeit besteht im Bereich 2,0 bis $12{,}0 \cdot 10^{-4}$ m. Die Auswertung erfolgt mit Eichkurven oder durch Eichzusatz. Freie Nicotinsäure stört weder in saurer noch in alkalischer Lösung, da sie in saurer Lösung gar nicht, in alkalischer erst bei negativeren Potentialen reduziert wird. Bei p_H 8 kann man den Ester und die freie Säure nebeneinander bestimmen. — *Isoamyl-* und *Benzylester der Nicotinsäure* können unter ähnlichen Bedingungen wie

[1] Českoslov. Farmac. **5**, 215—216 (1956) [Slowakisch]. (Mit engl. u. dtsch. Zus.fass.) Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle, Bratislava (ČSR).

[2] Gruntová, Z.: Farmácia **24**, 140 (1955).

[3] Českoslov. Farmac. **5**, 146—147 (1956) [Tschechisch]. (Mit engl. u. dtsch. Zus.fass.) Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle, Prag.

[4] Českoslov. Farmac. **5**, 206—208 (1956) [Tschechisch]. (Mit engl. u. dtsch. Zus.fass.) Polarogr. Inst. Akad. Wiss. Prag.

der Methylester bestimmt werden; wegen ihrer geringen Löslichkeit muß man aber in verdünnten Lösungen arbeiten oder Grundelektrolyten mit 20—30% Äthanolzusatz benutzen. A. KURTENACKER

B. KAKÁČ und Z. J. VEJDĚLEK[1] verwenden die polarographische Methode zur Bestimmung des *2-Hydroxyäthylesters der Nicotinsäure neben Nicotinsäure und von Äthylenglykoldinikotinat*, die bei der Erzeugung des erstgenannten vasoaktiven Stoffes entstehen. Die Ester werden in einer Pufferlösung von p_H 10,2[2] nach der Beseitigung von Sauerstoff mit Hilfe von Stickstoff polarographisch reduziert. Bei dem angegebenen p_H-Wert stört die Anwesenheit der Nicotinsäure nicht. Den Diester haben die Autoren von den beiden Stoffen durch Kristallisation aus alkalischem Medium isoliert und dann ebenso polarographisch bestimmt. — Dieses Verfahren ist wichtig, denn es ermöglicht eine genaue Bestimmung von Äthylenglykoldinicotinat, das bei höheren Konzentrationen aus der Injektionslösung ausfällt. 0,1% der Verbindung kann noch erfaßt werden. — Die Menge der Nicotinsäure wird volumetrisch (NaOH, $AgNO_3$) bestimmt. Z. STEJSKAL

Alkaloide. *Die Identifizierung von Belladona-, Hyoscyamus- und Stramonium-Extrakten* wird von A. A. A. RAHMAN und A. A. KASSEM[3] nach einer bereits früher erläuterten Methode[4] durchgeführt. Mit verdünnter Jodlösung als Reagens entwickeln die Alkaloide *Atropin*, *Hyoscyamin und Scopolamin*, die in verschiedenem Verhältnis in den 3 Extrakten vorliegen, verschiedene Farbreaktionen. Die besten Resultate werden in folgender Weise erzielt: Die bei der Gehaltsbestimmung erhaltenen Chloroformausschüttelungen der einzelnen Extrakte werden zur Trockne eingedampft und die Rückstände im Trockenschrank bei 100°C (der Trockenrückstand des Hyoscyamus-Extrakts bei 80°C) bis zur Gewichtskonstanz, mindestens aber 2 Std, getrocknet. Anschließend werden die Rückstände von Belladonna-, Stramonium- bzw. Hyoscyamus-Extrakt in 15, 10 bzw. 5 ml 0,02n Salzsäure gelöst und in der üblichen Weise mit Jodlösung getestet. (Die unterschiedlichen Volumina 0,02n Salzsäure bei den verschiedenen Extrakten werden deshalb angewendet, um in jedem Fall einen Gehalt von ungefähr 0,5% Gesamtalkaloide in den Lösungen zu gewinnen.) Folgende Farbreaktionen werden erhalten: Belladonna-Extrakt: Grau mit einem Purpurton, Hyoscyamus-Extrakt: Violett bis Ziegelrot, Stramonium-Extrakt: Braunorange mit einem grauen Ton. — Derselbe Test kann angewendet werden, um den Extraktionsendpunkt während der Perkolation zur Herstellung des Extraktes zu bestimmen.

Zur papierchromatographischen Trennung von Narcotin und Papaverin empfiehlt H. HÄUSSERMANN[5] in Anlehnung an A. RESPLANDY[6] die Verwendung wäßriger Elektrolytlösungen als Laufmittel. Die vom Verf. benutzte Lösung enthält im Liter 250 g Ammoniumsulfat und 250 ml 2n Salzsäure (an Stelle von Salzsäure kann auch Oxalsäure zum Ansäuern der Lösung verwendet werden). Die Alkaloide werden als Basen in Chloroform gelöst auf die Papiere (Schl. & Sch. 2043 b Mgl ohne Vorbehandlung) aufgetragen. Man entwickelt ab- oder aufsteigend über eine Laufstrecke von

[1] Československ. Farmac. **5**, 140—146 (1956) [Tschechisch]. (Mit engl. u. dtsch. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. Pharmaz. u. Biochem., Prag.

[2] KORDATZKI, W.: Taschenbuch der praktischen p_H-Messung. S. 56. München 1938.

[3] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **289**, 285—286 (1956). Fac. Pharm., Kasr-El-Aini, Univ. Cairo (Ägypten).

[4] RAHMAN, A. A. A.: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **288**, 53 (1955).

[5] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **289**, 303—308 (1956). Rats-Apotheke, Einbeck.

[6] C. R. Acad. Sci. (Paris) **238**, 2527 (1954); vgl. diese Z. **145**, 316 (1955).

36—46 cm bzw. 15 cm. Als Nachweisreagens dient Natriumwismutjodid nach DRAGENDORFF, modifiziert nach H. THIES und F. W. REUTHER[1]. Die R_f-Werte der beiden Alkaloide sind: Narcotin 0,43—0,45 (absteigend) bzw. 0,47 (aufsteigend); Papaverin 0,26—0,29 bzw. 0,31. — Andere Opiumalkaloide, vor allem Morphin, Codein und Äthylmorphin, werden unter den genannten Bedingungen ebenfalls von Narcotin und Papaverin abgetrennt. Die Trennungen mit salzsaurer Ammoniumsulfatlösung sind so gut, daß man noch eine geringe Verunreinigung des einen Alkaloids (3—5 μg Papaverin) aus einer größeren Menge des anderen (500 μg Narcotin) klar abtrennen kann. In 250 μg Papaverin lassen sich noch 5 μg Narcotin erkennen.

Über Tüpfelreaktionen auf Filtrierpapier zur Identifizierung von einigen chemischen Substanzen und Pflanzeninhaltsstoffen berichten A. A. A. RAHMAN und A. A. KASSEM[2]. Es wird nach einer Methode verfahren, wie sie bereits früher zur Identifizierung einiger *Alkaloide des Opiums* unter Verwendung von Whatmanpapier Nr. 1 und einer PASTEUR-Pipette vorgeschlagen wurde[3]. Man trägt 1 Tropfen einer 1%igen Lösung auf das Papier auf und fügt nach dem Trocknen 1 Tropfen J-KJ-Reagens hinzu. Als Reagentien verwendet man wäßrige Lösungen, die in 100 ml 3 g Jod und 10 g Kaliumjodid bzw. 0,1 g Jod und 0,1 g Kaliumjodid enthalten. Die schwächere Lösung muß stets frisch bereitet werden. Sie erzielt zuverlässige Ergebnisse und erweist sich als empfindlicher als die starke Lösung. Die durch das verdünnte Reagens erzeugten Farbflecke werden jeweils nach 2 min ausgewertet und brauchen nicht durch Auswaschen vom überschüssigen Reagens befreit zu werden. In der Originalarbeit sind die verschiedenen untersuchten Substanzen (hauptsächlich *Alkaloide*), sowie die durch die Reagentien hervorgerufenen Farben und deren Empfindlichkeit tabellarisch aufgeführt.

Über die photometrische Bestimmung von hydrierten Mutterkornalkaloiden (Dihydrolysergsäure-Derivate) berichtet M. PÖHM[4]. Zum Nachweis von hydrierten Mutterkornalkaloiden, sowie zu ihrer Unterscheidung von den natürlichen Alkaloiden eignet sich besonders die VAN URKsche Farbreaktion: Man versetzt 1 Volumen einer 5—10 mg%igen Alkaloidlösung mit 2 Volumen p-Dimethylaminobenzaldehyd-Reagens. Sowohl Lysergsäure- als auch Dihydrolysergsäure-Derivate ergeben eine Blaufärbung, doch kann ein Unterschied im Farbton sicher erkannt werden. Außerdem zeigen die beiden Farbsalzlösungen unterschiedliche Absorptionsspektren. Die Extinktion 1,00 wird mit einer Dihydrolysergsäure-Lösung erhalten, die 5,70 mg (bei Verwendung des PULFRICH-Photometers mit Filter „S 61"), 4,56 mg (Filter „S 57") bzw. 4,73 mg (Messung im Beckman-Spektralphotometer bei 590 mμ) in 100 ml enthält. Durch Multiplikation dieser Zahlen mit den gemessenen Extinktionen werden direkt die Anzahl der Milligramme Dihydrolysergsäure in 100 ml erhalten. K. MACHNER

Versuche zur Alkaloidbestimmung in Mutterkorn stellten R. PARIS und R. STAUBER[5] an. Zur photometrischen Bestimmung wird p-Dimethylaminobenzaldehydreagens (p-DAB-Reagens) verwendet, das wie folgt bereitet wird. 0,125 g p-DAB werden in eine abgekühlte Mischung von 65 ml Schwefelsäure und 35 ml Wasser eingetragen und 0,1 ml 5%ige Eisen(III)-chloridlösung ($FeCl_3$, wasserfrei)

[1] Naturwissenschaften **41**, 230 (1954); vgl. diese Z. **144**, 318 (1955).

[2] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **289**, 281—283 (1956). Fac. Pharm., Kasr-El-Ainy, Univ. Cairo (Ägypten).

[3] RAHMAN, A. A. A.: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **288**, 53 (1955).

[4] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **289**, 324—326 (1956). Pharm.-chem. Fabrik Anton von Waldheim, Wien (Österreich).

[5] Ann. pharmac. franç. **13**, 731—735 (1955). Fac. Pharmacie, Paris (Frankreich).

zugegeben. Die Mischung wird 6 Tage in einer verschlossenen braunen Glasflasche aufbewahrt und ist anschließend mindestens drei Monate unverändert haltbar. Die mit Alkaloiden entstehende Blaufärbung ist etwa 8 Std beständig und folgt dem Beerschen Gesetz von 0—4 mg-% Ergometrin und 0—8 mg-% Ergotamin. — *Zur Trennung von Ergotamin- und Ergometrinbasen* wird das von J. W. Strong und F. A. Maurina[1] beschriebene Verfahren angewandt: Ergotaminbasen werden durch Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff aus ammoniakalischer Lösung, Ergometrinbasen durch Ätherextraktion aus mit Natriumchlorid gesättigter wäßriger Lösung abgetrennt. Die Trennung ist nach den papierchromatischen Befunden quantitativ. Die Papierchromatographie wird nach J. Tuzson und G. Vastagh[2] durchgeführt. — *Zur Bestimmung des Gesamtalkaloidgehalts im Mutterkorn und in galenischen Zubereitungen* wird entweder nach der Extraktionstechnik des National Formulary Committee[3] und anschließender photometrischer Bestimmung mit p-DAB-Reagens oder nach folgendem Mikroverfahren gearbeitet. 0,1 g pulverisierte Probe wird in einen mit Glasstopfen versehenen, braunen 20 ml-Kolben eingewogen. Durch dreimaliges, je einstündiges Schütteln mit je 5 ml Petroläther löst man den Öl- bzw. Fettanteil. Man dekantiert und entfernt den restlichen Petroläther auf dem Wasserbad bei 60° C. Anschließend gibt man 5 ml ammoniakalischen Äther zu (2 ml 10%iges Ammoniak auf 120 ml Äther). Nach zweistündigem Schütteln werden 3 ml der ätherischen Phase in ein Zentrifugenglas abdekantiert, im Vakuum bis auf etwa 0,5 ml eingeengt und 3 ml 1%ige Schwefelsäure zugegeben. Die letzten Ätherreste werden verdampft, 6 ml p-DAB-Reagens zugegeben, von Feststoffen wird abzentrifugiert und photometriert. Der in Ergotamin ausgedrückte Alkaloidgehalt läßt sich mit einem mittleren Fehler einer Einzelbestimmung von ungefähr 8% angeben.

K. Gassner

Zur Identifizierung der Strychnosalkaloide gibt C. Mathis[4] als neue Reaktion die Umsetzung mit Kaliumchlorat in konz. Phosphorsäure an. Von den untersuchten Alkaloiden geben nur die Strychnosalkaloide (Strychnin, Brucin, Vomicin, Colubrin) Rot- oder Rotorangefärbung. Die Reaktion ist sehr empfindlich. Ein Überschuß an Phosphorsäure schadet nicht (zum Unterschied von Schwefel- oder Salpetersäure). — *Ausführung.* Auf der Tüpfelplatte mischt man die Probe mit dem gleichen Gewicht Kaliumchlorat und fügt unter Rühren 1—2 Tropfen konz. Orthophosphorsäure zu. Auf dem Filterpapier läßt man 1 Tropfen der zu untersuchenden Lösung eintrocknen, verteilt $KClO_3$-Pulver gleichmäßig auf dem Tüpfel und fügt unter leichtem Durchmischen 1 Tropfen Phosphorsäure zu. Sofort (Brucin) oder innerhalb 10 sec (Strychnin) entsteht carminrote bzw. rosarote Farbe, die zunächst intensiver wird, aber in einigen Minuten in Gelb übergeht. — Bei Ersatz der Phosphorsäure durch Salzsäure zeigen Brucin, Vomicin und Colubrin dasselbe Verhalten wie in phosphorsaurer Lösung, nur Strychnin bleibt ungefärbt. Man kann dies zum Nachweis der anderen Alkaloide neben Strychnin benutzen.

H. Kurtenacker

Für den Nachweis und die quantitative Bestimmung von β-Dimethylaminoäthyl-benzhydryläther-hydrochlorid *(Diphenhydraminhydrochlorid, Benadryl, Benodin)* und einigen verwandten Verbindungen beschreiben G. Eijkel, R. Hofstra und W. T. Nauta[5] geeignete Verfahren. Im ganzen werden außer der obigen

[1] J. amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **42**, 414 (1953).

[2] Pharmac. Acta Helvetiae **29**, 118, 357 (1954); vgl. diese Z. **145**, 318 (1955).

[3] Bull. nat. Form. Committee **16**, 1 (1948).

[4] Ann. pharmac. franç. **14**, 17—20 (1956). Fac. Pharm. Strasbourg (Frankreich).

[5] Pharmac. Weekbl. **91**, 461—474 (1956). N. V. Koningl. Pharmac. Fabrieken v/h Brocades Stheeman en Pharmacia, Amsterdam-Meppel (Holland).

Verbindung 5 weitere Stoffe in Betracht gezogen, nämlich die 4-Methyl-*(Neobenodin, Toladryl)*, 2-Methyl-*(Disipal)*, 2,6,2',6'-Tetramethyl-*(BS 5933)*-homologen, das 4-Methoxy-hydrochlorid und das 4-Methoxy-maleat *(Medrylamini maleas* C. M. S., *Histaphen)*. Von allen Verbindungen sind die Schmelzpunkte angegeben. Nachweisreaktionen sind die Farbreaktionen mit konz. Schwefelsäure (gelbe bis rote Färbungen, Absorptionsmaxima 4420 bis 4820 Å), mit 85%iger Phosphorsäure (gelbe bis rote Färbungen), mit dem Gemisch konz. Schwefelsäure/64%ige Salpetersäure (9:1)[1] (bei den ersten 3 Verbindungen rotviolette Färbungen, die sich beim Verdünnen mit Wasser ändern und mit $CHCl_3$ ausschütteln lassen; BS 5933 bleibt farblos, beim Verdünnen wird es vorübergehend violett; die beiden letzten Verbindungen geben gelbbraune Färbungen). Zur Identifizierung können auch die Pikrate dienen (Schmelzpunkte 87° bis 170° C). — Für die quantitative Bestimmung der Verbindungen wird besonders die Titration mit Perchlorsäure in Eisessiglösung unter Verwendung von Kristallviolett als Indicator und Maskierung des Chlor-Ions mit Quecksilber(II)-acetat empfohlen[2]. Das Verfahren gibt ausgezeichnete Resultate. Eine weitere Möglichkeit ist die potentiometrische Titration mit Lauge in alkoholischem Medium, wobei die Hydrochloridgruppe erfaßt wird. — Die in Tabletten vorhandenen Beimengungen (Stearate, Lactose, Saccharose, Gelatine) müssen vor der qualitativen Prüfung entfernt werden, indem man die Tabletten mit Wasser extrahiert und den Extrakt dann mit Chloroform ausschüttelt (die Arzneistoffe sind in Chloroform leicht löslich). Bei der Titration mit Perchlorsäure in wasserfreiem Medium stören die Beimengungen nicht. Vor der Titration mit Lauge in alkoholischer Lösung entfernt man die störende Stearinsäure durch Extraktion mit Petroläther und extrahiert dann die zu bestimmenden Stoffe mit Chloroform.

A. Kurtenacker

---

4. Analyse von biologischem Material

Über die papierchromatographische Erfassung einiger wichtiger Barbitursäure-Derivate im Urin berichtet R. Seifert[3]. Nach Ausschütteln mit 5%iger wäßriger Bleiacetatlösung trägt man geeignete Harnmengen auf Whatman-Papier Nr. 1 auf und entwickelt aufsteigend unter Verwendung von n-Butanol-Ammoniak-Chloroform (120 : 25 : 55) als Lösungsmittel. Zum Nachweis der einzelnen Verbindungen auf dem Chromatogramm werden die Papiere in Quecksilber(I)-nitratlösung getaucht. Es gelang nicht, für die Barbiturate feste R_f-Werte zu finden. Auch bei Einhaltung möglichst gleicher Bedingungen ist die Schwankungsbreite relativ groß und beträgt etwa 0,1. Nachstehend sind die R_f-Werte der einzelnen Verbindungen aufgeführt: Veronal 0,23—0,33; Luminal 0,24—0,37; Phanodorm 0,38—0,49; Prominal 0,55—0,64; Evipan 0,62—0,69; Eunarcon 0,60—0,69.

K. Machner

Papierelektrophorese von Eiweißextrakten. L. Strauch und K. Andreč[4] untersuchen den Einfluß des Verdunstungsstroms bei der Papierelektrophorese von Eiweißextrakten aus Hypophysen nach der Methode von H. J. McDonald[5]. Das

[1] Molle, R.: J. Pharmac. Belgique **5**, 339 (1950).

[2] Pifer, C. W., and E. G. Wollish: Analyt. Chemistry **24**, 300 (1952); vgl. diese Z. **138**, 55 (1953).

[3] Arzneimittel-Forsch. **6**, 413—414 (1956). Univ. Hamburg.

[4] Bull. scient. Conseil Acad. R. P. F. Yougosl. **2**, 99—100 (1956). Chem. Institut d. Akad. Ljubljana (Jugoslavien).

[5] J. chem. Educat. **29**, 428 (1952).

Ergebnis von Z. Pučar[1] wird bestätigt, d. h. es wird beobachtet, daß die Wanderungsgeschwindigkeit aus der elektrophoretischen Beweglichkeit *und* aus der Geschwindigkeit des Verdunstungsstroms resultiert, wobei letzterer auch eine Umkehr der Wanderungsrichtung hervorrufen kann. Der Verdunstungsstrom kommt in Konzentrationsänderungen der Puffersubstanzen im Papier deutlich zum Ausdruck. In der Mitte besitzt die Konzentration ein Maximum, das sich symmetrisch nach beiden Seiten abflacht und bei niedrigen Pufferkonzentrationen besonders ausgeprägte Bandverbreiterungen verursacht.

In einer weiteren Mitteilung berichten K. Andreč und L. Strauch[2] über die Trennung von Eiweißkomponenten der Schweinehypophysen: 0,1 g acetontrockene, gemahlene Hypophysen werden zunächst mit 2 ml Pufferlösung 60 min im Eisbad gerührt, dann klar zentrifugiert. 0,02 ml werden in der feuchten Kammer auf 2×30 cm Streifen (Schl. & Sch. 2043 a) als Strich aufgetragen und bei 10 V/cm 2,3 Std elektrolysiert, dann sofort bei 105° C getrocknet. Zur Identifizierung bewährt sich am besten Ninhydrin in 0,1%iger Äthanollösung und Entwickeln bei 80° C. Infolge des Verdunstungsstromes wird unabhängig vom Auftragsort stets eine Wanderung in Richtung zur Mitte des Streifens beobachtet. Beste Trennungen werden erreicht, wenn in der Mitte aufgetragen und bei p_H 5,0 (0,01 m Veronalpufferlösung mit 0,01 m Natriumacetat, mit 0,01 m Salzsäure gepuffert) gearbeitet wird. K. Cruse

Die Bestimmung von Glykogen in Geweben haben T. R. Niederland, J. Gvozdják und M. Triznová[3] nach 6 verschiedenen Methoden vergleichend untersucht. Aus den Beleganalysen (je 5 Parallelproben) geht hervor, daß die Verfahren von E. G. Boettiger[4] sowie von D. L. Morris[5] die besten sind. Die Methode von C. A. Good, H. Kramer und M. Somogyi[6] ist wegen ihrer Langwierigkeit weniger geeignet. H. Freytag

Die Bestimmung von Vitamin E in Blut nehmen P. P. Nair und N. G. Magar[7] in folgender Weise vor: Blut bzw. Oxalatblut wird 20 min bei 2000 U/min zentrifugiert. 1 oder 2 ml Serum oder Plasma werden in einem Reagensglas mit 0,5 ml einer 5%igen Natronlauge geschüttelt und 6 Std zur Verseifung etwa vorhandener Vitamin E-Ester stehen gelassen. Dann wird mit 10 ml Wasser verdünnt, die Lösung wird in einen 25 ml-Scheidetrichter übergeführt und zweimal mit je 5 ml Petroläther extrahiert. Die vereinigten Petrolätherextrakte werden mit dest. Wasser bis zur Alkalifreiheit gewaschen. Die Petrolätherlösung wird in einem Reagensglas bei leichtem Vakuum zur Trockne eingedampft. Zum Rückstand gibt man 1 ml Phosphormolybdänsäurereagens (0,394 g Phosphormolybdänsäure in 100 ml Eisessig) und verdünnt genau 5 min später mit 3 ml (durch Destillation über KOH und $KMnO_4$) gereinigtem absol. Äthylalkohol. Die Farbintensität wird bei 725 mμ mit Hilfe eines Spektrophotometers gegen dest. Wasser gemessen. Eine Standardlösung, 5 μg je Milliliter enthaltend, wird in der gleichen Weise behandelt. Mit dieser Methode können noch 2 μg Vitamin/ml Blut bequem bestimmt werden. L. Acker

---

[1] Archiv kemiju (Zagreb) **25**, 205 (1953); **26**, 29, 41 (1953).

[2] Bull. scient. Conseil Acad. R. P. F. Yougosl. **2**, 100—101 (1956).

[3] Chem. Zvesti **10**, 242—245 (1956) [Slowakisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Univ. Bratislava (ČSR).

[4] J. cellular comparat. Physiol. **27**, 1 (1946).

[5] Science **107**, 254 (1948); vgl. auch diese Z. **131**, 230 (1950).

[6] J. biol. Chemistry **100**, 485 (1933).

[7] J. biol. Chemistry **220**, 157—159 (1956). Inst. Sci., Bombay (Indien).